

**Mastergradsoppgave i kjemi**  
Antall studiepoeng: 60

**Fredrik Lundvall**

**Nye  
koordinasjonspolymerer  
basert på Pt(IV)**

**KJEMISK INSTITUTT**  
Det matematisk-naturvitenskapelige  
fakultet  
**UNIVERSITETET I OSLO**  
**06/2009**



# Forord

Dette arbeidet er utført på Kjemisk institutt ved Universitetet i Oslo.

Først og fremst må jeg rette en stor takk til veilederne mine Mats Tilset og Søren Jakobsen. Dere har sammen sørget for at jeg har hatt spennende og utfordrende kjemi å jobbe med, og dere har lagt til rette for en oppgave jeg har kunnet utvikle og utforme selv og i samarbeid med de andre i katalysegruppen. En stor takk rettes også til min *de facto* koveileder Karl Petter Lillerud for stor hjelp, spesielt med MOF-delen av oppgaven.

Jeg vil takke alle som har hjulpet meg med råd, forslag og kommentarer til det skriftlige arbeidet. Dere har alle kommet med verdifulle tilbakemeldinger som jeg har satt stor pris på når skrivingen har strittet imot. Spesielt vil jeg takke Eirin, som jeg har delt kontor med det siste året, for stor hjelp med korrekturlesing av oppgaven.

Jeg vil takke familie, venner og bekjente som har stått bak meg i disse årene på Blindern og som alle har hjulpet meg fremover på sitt vis. En spesiell takk rettes til foreldrene mine for hjelp og støtte i den ”virkelige” verden utenfor Blindern. En spesiell takk rettes også til Kyrre og Thomas som har stilt opp med moralsk støtte og flere middager enn det en student liker å innrømme.

En stor takk rettes til alle jeg har jobbet med de siste årene, og spesielt til Kjetil, Alexander og Gunnar som alltid har kommet med gode råd når gode råd var dyre. Takk til alle jeg har jobbet og studert med som har bidratt til å gjøre Blindern og Kjemisk institutt til et sted jeg trives svært godt.

Sist men ikke minst vil jeg takke alle som har hjulpet meg med teknisk utstyr. Jeg vil her spesielt takke Merete og Karl Petter for hjelp med BET, TGA og SEM.

Arbeidet med mastergraden har bestått av både oppturer og nedturer, men når jeg ser tilbake på de siste to årene er det ingen tvil om at dette har vært en erfaring jeg ikke ville byttet mot noe som helst.

Fredrik Lundvall  
Oslo, juni 2009



# Innholdsfortegnelse

Forord .....	3
Innholdsfortegnelse .....	5
Forkortelser .....	6
Prosjektbeskrivelse .....	7
Innledning .....	8
 <u>Kapittel 1 – Organisk syntese</u>	
1.1 Innledning .....	10
1.2 Syntese .....	12
1.3 Analyse .....	18
1.4 Resultater og diskusjon .....	23
1.5 Eksperimentelt .....	26
1.6 Referanser .....	32
 <u>Kapittel 2 – Metallorganiske komplekser</u>	
2.1 Innledning .....	34
2.2 Navnsetting av Pt(IV)-komplekser .....	38
2.3 Syntese .....	40
2.4 Analyse .....	42
2.5 Resultater og diskusjon .....	49
2.6 Eksperimentelt .....	55
2.7 Referanser .....	65
 <u>Kapittel 3 – MOF</u>	
3.1 MOFer – Metallorganiske nettverk .....	68
3.2 MOF-Syntese .....	75
3.3 Analyse .....	77
3.4 Resultater og diskusjon .....	83
3.5 Referanser .....	88
 Konklusjon .....	 89
 <u>Vedlegg</u>	
Vedlegg organisk syntese .....	91
Vedlegg bipyridiner .....	104
Vedlegg fenantroliner .....	128
Vedlegg MOF .....	152

# Forkortelser

NMR – Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (kjernemagnetisk resonansspektroskopi)

NOE – Nuclear Overhauser Enhancement

d – dublett

dd – dobbel dublett

s – singlett

t – triplett

q - kvartett

mp – multipllett

DMF – DiMetylFormamid

DMSO – DiMetylSulfOksid

THF – TetraHydroFuran

bpy – 2,2'-bipyridin

fen – 1,10-fenantrolin

BDCA – bifenyl-4,4-dikarboksylsyre

Me – metyl, -CH<sub>3</sub>

Et – etyl, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Ph – fenyl, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Acac - acetylacetonat

MOF – MetalOrganic Framework (metallorganiske nettverk)

KP – Koordinasjonspolymer

XRD – X-Ray diffraction (røntgendiffraksjon)

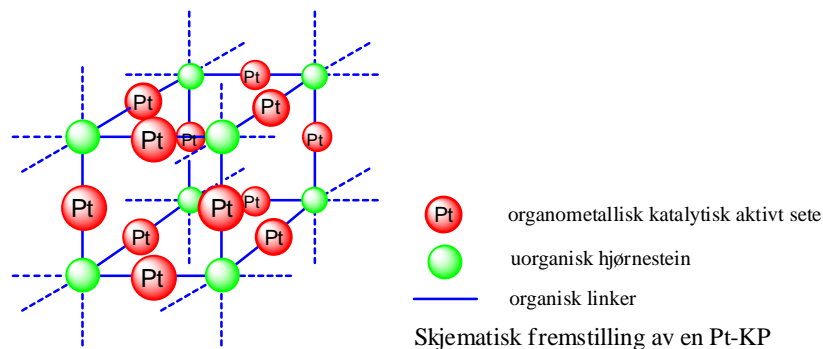
P-XRD – Powder XRD (pulverrøntgendiffraksjon)

TGA – ThermoGravimetric Analysis (termogravimetrisk analyse)

SEM – Scanning Electron Microscope (skannende elektronmikroskop)

Arbeidstittel: "Nye koordinasjonspolymerer basert på Pt(IV)."

Koordinasjonspolymerer (KP'er) er nettverksstrukturer som er bygget opp av uorganiske hjørnesteiner som er knyttet sammen av polyfunksjonelle organiske molekyler (linkere).<sup>1</sup> Tilsetgruppen har i det siste syntetisert KP'er som inneholder linkere som er bundet til Pt, med henblikk på mulige anvendelser i katalyse.<sup>2</sup> De KP'er som hittil er fremstilt er hovedsakelig basert på plankvadratiske Pt(II) enheter, men enkelte Pt(IV) KP'er har nylig blitt demonstrert.



Formålet med denne oppgaven er å etablere syntesemetoder for nye Pt(IV) baserte KP'er. Den organiske linkerene vil være av typen pyridinkarboksytsyre, bipyridindikarboksytsyre, fenantrolindikarboksytsyre, o.s.v., der N-atomene bindes fortrinnsvis til Pt mens karboksylat-gruppene bindes til mer elektropositive hjørnesteinsmetaller.<sup>3</sup> Denne strategien er demonstrert i vellykkede synteser av KP'er med Pt(II) og Pt(IV). Inkorporering av Pt(IV) i de nye strukturene vil oppnås ved å benytte forbindelser av typen  $[\text{Me}_3\text{PtX}]_4$  som utgangsstoff ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{OTf}^-$ , etc.). Slike Pt(IV) forbindelser er ofte termisk og solvolytisk stabile,<sup>4</sup> men likevel reaktive overfor egnede ligander, under betingelser som ligner de solvotermale betingelsene som kreves for KP synteser. Oppgaven medfører

- Litteraturstudier (1. semester)
- Syntese av egnede Pt(IV) forbindelser (1. semester)
- Syntese av egnede organiske ligander (1. semester)
- Karakterisering av forbindelser v.h.a. NMR og andre spektroskopiske metoder (1. semester)
- Syntese av KP'er (2.-3. semester)
- Karakterisering av KP'er v.h.a. pulver og enkrystall røntgendiffraksjon (2.-3. semester)
- Skrivning av oppgave (4. semester)

Studenten vil være del av et miljø (4-8 medarbeidere) i katalysegruppen som arbeider med fokus på koordinasjonspolymerer og som har ekspertise i de metodene som skal anvendes.

- (1) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, 43, 2334-2375.
- (2) Szeto, K. C.; Lillerud, K. P.; Tilset, M.; Bjørgen, M.; Prestipino, C.; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 21509-21520.
- (3) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 2127-2157.
- (4) Hsieh, V.; De Crisci, A. G.; Lough, A. J.; Fekl, U. *Organometallics* **2007**, 26, 938-944.

Blindern, 29.8.2007.

# Innledning

Katalysegruppens overordnede mål er å finne nye katalysatorer, og i arbeidet med min masteroppgave har jeg lært å balansere i grenselandet mellom homogen og heterogen katalyse og dra nytte av styrkene i begge feltene. Oppgaven har involvert et tett samarbeid mellom to ganske ulike forskningsgrupper, men som jobber mot et felles mål. Hovedveilederen min i oppgaven har vært professor Mats Tilset. Tilset-gruppen jobber hovedsakelig med metallorganisk kjemi rettet mot C-H aktivering og homogen katalyse. Min koveileder har vært Søren Jakobsen som er Ph.D-stipendiat i Tilset-gruppen, men som også har en tilknytning til InGAP-senteret og da spesielt MOF-delen her. Professor Karl-Petter Lillerud fra gruppen for heterogen katalyse har fungert som en *de facto* veileder for meg innen den heterogene delen av oppgaven.

Oppgavens mål var å lage nye MOFer med Pt(IV), og i jakten på slike MOFer har jeg måttet bruke teknikker og analysemetoder fra både organisk, metallorganisk og uorganisk kjemi. Dette har gjort arbeidet givende og variert, men også utfordrende da det store spennet i oppgaven lett innbyr til overambisiøse mål. På den annen side har oppgavens bredde medført at jeg har sittet i en unik situasjon hvor jeg har kunnet bruke kunnskapene til personer med svært ulik bakgrunn til å finne flere ulike tilnærminger til de samme problemene.

Det praktiske arbeidet som ble utført i oppgaven kan deles inn tre ulike områder som hver representerer et steg på veien mot en Pt(IV)-MOF. Den skriftlige oppgaven gjenspeiler denne delingen ved at jeg har valgt å dele opp oppgaven i tre store kapitler. Kapitlene kan i prinsippet leses uavhengig av hverandre, men siden temaene følger en naturlig progresjon mot sluttresultatet i oppgaven, anbefales det å lese kapitlene i rekkefølge.

Det første kapitlet har jeg valgt å kalle ”Organisk syntese”. I denne delen beskriver jeg arbeidet relatert til syntese av ligander og andre reaktanter. Arbeidet i denne delen av oppgaven består hovedsaklig av synteser etter kjente metoder, men noe nyutvikling blir også beskrevet. Teknikkene som brukes i denne delen er hovedsakelig klassiske organiske og metallorganiske teknikker.

Det andre kapitlet har jeg valgt å kalle ”Metallorganiske komplekser”. I denne delen beskriver jeg arbeidet med å finne nye metallorganiske komplekser med Pt(IV) som kan være interessante i MOF-sammenheng. Arbeidet er lagt opp som en systematisk NMR-undersøkelse av komplekser mellom to ulike Pt(IV)-kilder og en rekke bidentate ligander.

Det tredje kapitlet har fått tittelen ”MOF”. Da denne delen av oppgaven skiller seg fra de to andre delene, blir temaet i kapitlet behandlet på en litt annen måte. Det gis her en generell introduksjon til MOFer og MOF-syntese samt en mer detaljert beskrivelse av et lite utvalg av syntesene som ble utført. Som det vil komme frem av denne delen involverer utforskning av nye MOF-systemer mye prøving og feiling, og en systematisk sammenligning av syntesene presenteres i tabellformat fremfor en detaljert diskusjon av hvert enkelt forsøk.

Til slutt i oppgaven har jeg en liten konklusjon hvor jeg diskuterer funnene i oppgaven opp mot oppgavens problemstilling.

# Kapittel 1

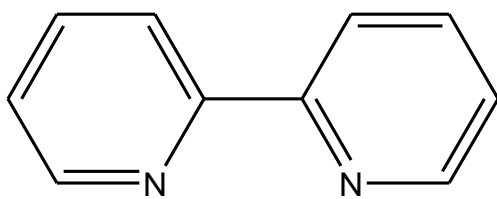
## Organiske synteser



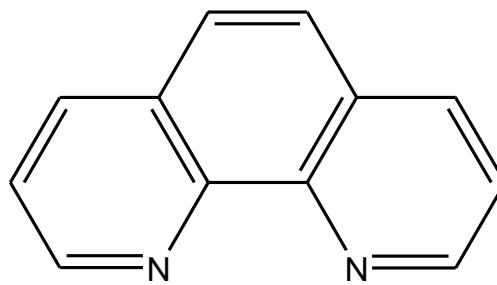
## 1.1 Innledning

Målet med denne delen av oppgaven var å syntetisere ligander og andre reaktanter som skulle brukes videre i oppgaven. Reaksjonene som ble utført er i det store og hele reproduksjon av kjente og dokumenterte reaksjoner og ble utført hovedsaklig for å produsere mer av nødvendige reaktanter, men også for å lære håndverket i denne typen kjemi.

De første vellykkede MOF-syntesene i gruppen er basert på 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylsyre<sup>i</sup>, og det var derfor naturlig at denne og beslektede linkere kom til å bli svært viktige i oppgaven. Som det vil komme frem av kapitlene om metallorganisk- og MOF-kjemi er denne klassen av linkere svært interessante da platina erfaringsmessig normalt binder seg til linkerne via de ledige elektronparene til nitrogen. Det er her viktig at nitrogenatomene er orientert på en slik måte at elektronene er tilgjengelige for platina, noe som oppfylles av strukturen til både 2,2'-bipyridin og 1,10-fenantrolin. Videre er det viktig med sekundære funksjonelle grupper i egnede posisjoner som kan knyttes til et hjørnesteinsmetall. Karboksylsyregruppen brukes i mange kjente MOF-systemer (som for eksempel MOF-5<sup>ii</sup>), og er derfor et opplagt valg i kombinasjon med oksofile hjørnesteinsmetaller. Platina er et sent overgangsmetall, og er mindre oksofilt sammenlignet med tidlige overgangsmetaller<sup>iii</sup>. Det er kjent at platina som et resultat av disse egenskapene har mindre tendens til å knytte seg til karboksylsyregruppene sammenlignet med nitrogenene, og dette minimerer dermed sjansen for at platina og hjørnesteinsmetallet konkurrerer om de funksjonelle gruppene under MOF-syntesene.



2,2'-bipyridin



1,10-fenantrolin

Et problem med karboksylsyrene er imidlertid den dårlige løseligheten i mange løsningsmidler. Det var ønskelig å bruke benzen eller toluen som løsningsmiddel i komplekseringsreaksjonene, men dikarboksylsyrene har svært dårlig løselighet i disse løsningsmidlene. Det ble derfor syntetisert metylestere av noen av syrene, da disse metylesterene har vesentlig bedre løselighet i benzen og toluen. Målet var å se om disse kunne brukes som intermediat i syntese av linkere med platina ferdig bundet for senere MOF-syntese. I forbindelse med disse kompleksene ble det også syntetisert platinatrimetyljodid, da dette var en Pt(IV)-forbindelse det var ønske om å se nærmere på. Dette

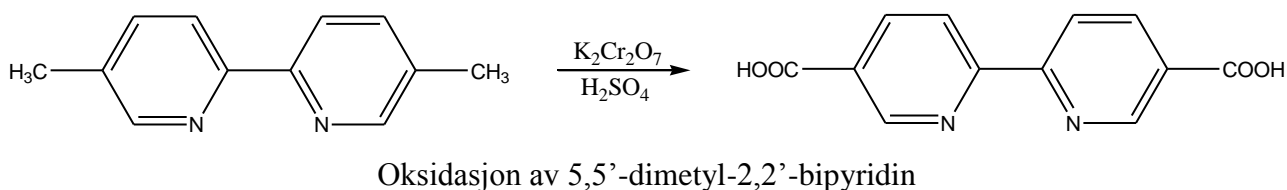
temaet behandles mer detaljert i kapittelet om metallorganiske komplekser.

Mot slutten av oppgaven ble substituerte bifenyler viktige linkere i forbindelse med syntese av de nyutviklede MOFene UiO-66 og UiO-67<sup>iv</sup>. Det var ønske om å funksjonalisere disse linkerene med aminogruupper, både fordi aminogruppen kan fungere som et katalytisk sete i visse reaksjoner, men også fordi aminogruppen kan være inngangsbilletten for postsyntetisk modifikasjon av MOFene. Syntesemetoden for 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dikarboksytsyre er i skrivende stund ikke ferdig utviklet.

## 1.2 Syntese

### Syntese av dikarboksylierer avledet av 2,2'-bipyridin og 1,10-fenantrolin

Syntesemetoden for disse disyrene ble utforsket og raffinert av Søren Jacobsen med stort hell i hans masteroppgave. Det har siden blitt en *de facto* standardmetode for syntese av disyrer av bipyridiner og beslektede strukturer innad i gruppen<sup>v</sup>, og brukes for å lage større mengder av sentrale linkere som ellers er kostbare å kjøpe inn. Syntesemetoden som ble utarbeidet er enkel men svært effektiv, og er basert på Oki og Morgans<sup>vi</sup> oksidasjon av 4,4'-dimetyl-bipyridin ved hjelp av dikromat.

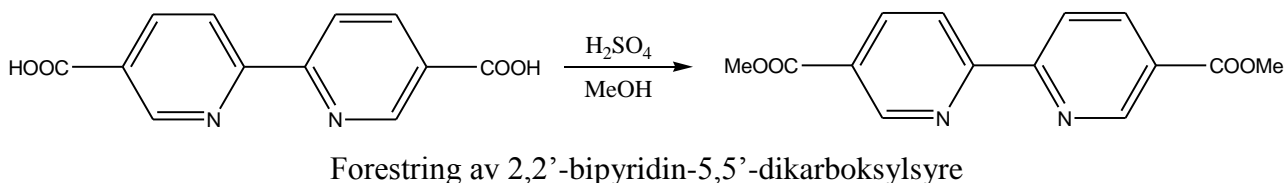


Dimetylpyridin/-fenantrolin løses i 95 % svovelsyre i en rundkolbe under omrøring. Et overskudd, 3 molekvivalenter, av kaliumdikromat veies ut og tilsettes porsjonsvis til løsningen. Det er her viktig å merke seg at oksidasjonen er svært eksoterm, og temperaturkontroll er derfor viktig. Temperaturen bør holdes under 80 °C, noe som praktisk lar seg gjøre ved hjelp av et vannbad som rundkolben senkes ned i ved høy temperatur. Det er imidlertid viktig at løsningen ikke kjøles for mye ned, da reaksjonen kan stoppe opp og gi et dårligere utbytte. Et temperaturområde mellom 60-80 °C fungerer erfaringsmessig bra, og med disse kriteriene tar det normalt omkring 20-25 minutter å tilsette dikromatet. Når all dikromatet er tilsatt og temperaturen har sluttet å stige, fjernes vannbadet og løsningen får stå til temperaturen er ca 30 °C før den helles over en tilpasset mengde is. I kontakt med isen vil det felles ut et fast stoff som er produktet. Dersom det er for lite is tilstede har produktet lett for å klumpe seg, noe som vanskeliggjør opparbeidingen. Produktet kan nå separeres fra løsningen enten ved filtrering eller sentrifugering. Ved større synteser er det normalt lettest å sentrifugere, da produktets partikler ofte er så små at filtre tettes. Erfaringsmessig blir utbyttet noe bedre ved sentrifugering enn ved filtrering. Produktet vaskes med destillert vann og sentrifugeres på nytt. Denne prosessen gjentas til vannet ikke lenger får grønnfarge. Avslutningsvis vaskes det en gang med aceton før produktet tørkes. Utbyttet ligger ofte rundt 80-90 % for bipyridiner, men som regel lavere for fenantroliner.

Produktene av disse syntesene ble identifisert ved hjelp av  $^1H$ -NMR. De er tidligere blitt karakterisert i sin helhet av Søren Jacobsen i hans masteroppgave, og sammenligning med data herfra ble ansett som tilfredsstillende identifikasjon.

## Syntese av dimetylkarboksylater avledet av 2,2'-bipyridin og bifenyyl

Syntesemetoden er basert på metoden beskrevet av Whittle *et al.*<sup>vii</sup>. Disyren veies ut i en rundkolbe, og metanol tilsettes. Deretter tilsettes 95 % svovelsyre før løsningen varmes opp og refluxeres over natten. Det viste seg at de forskjellige disyrene som ble syntetisert i oppgaven krevde noe ulik opparbeiding.



For bipyridin-5,5'-dikarboksylsyre endres løsningen fra en opak gulhvitt væske til en klar væske med hvitt bunnfall etter reaksjon. Løsningen avkjøles til romtemperatur og helles over destillert vann. Produktet filtreres fra løsningen og vaskes med vann.

For bipyridin-4,4'-dikarboksylsyre endres løsningen fra en opak gulhvitt væske til en klar rosa væske etter reaksjon. Det viste seg at det var nødvendig å gjøre løsningen basisk for å få produktet til å felle ut. Løsningen ble tilsatt NaOH, og det utfelte produktet ble filtrert og vasket med vann på tilsvarende måte som for bipyridin-5,5'-dikarboksylsyre.

For bifenyyl-4,4'-dikarboksylsyre var det noe mer utfordrende å finne en god metode for opparbeiding. I løpet av syntesen innstilles det tilsynelatende en likevektstilstand hvor omtrent 30-40 % av disyren er omdannet til dimetylkarboksylat. Dette forholdet var noenlunde likt både for de uløste stoffene i reaksjonen og for løsningen selv, og så ikke ut til å endre seg med lengre reaksjonstid. Denne likevektstilstanden ble observert i alle forsøkene som ble utført. Både utgangsstoff og produkt er relativt dårlig løselig i metanol sammenlignet med de tilsvarende bipyridinene hvor disyren er relativt godt løselig. Siden resultatet av syntesen bestod av en blanding av ureagert disyre og dimetylkarboksylat, var det nødvendig å finne en metode for å separere disse. I forbindelse med opptak av NMR-spekter av forbindelsen viste det seg at disyren tilsynelatende er uløselig i kloroform, mens dimetylkarboksylatet løste seg forholdsvis godt. Produktet ble derfor separert ved først å filtrere vekk løsningsmiddelet og deretter vaske ut produktet fra det faste stoffet med kloroform. Etter at kloroform ble fjernet *in vacuo* forelå produktet som et hvitt pulver. Etter flere forsøk på å optimalisere syntesen ble hele prosessen vurdert som upraktisk, tidkrevende og med dårlig utbytte, og det ble derfor bestemt å kjøpe inn produktet fra kommersielle kilder for videre syntese. Det er i etterkant blitt spekulert i om utbyttet kunne forbedres ved å bruke mer

løsningsmiddel i syntesen tatt i betraktning den dårlige løseligheten til utgangsstoffet, men dette er ikke utprøvd siden produktet ble kjøpt inn i forholdsvis stort kvanta.

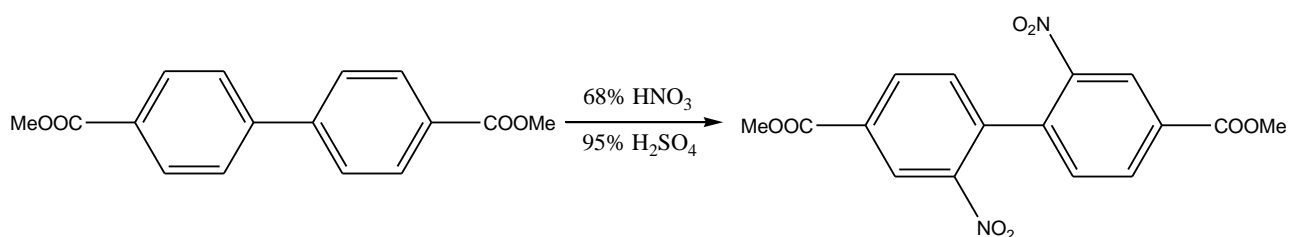
En annen metode for syntese av metylestere ble utprøvd på bipyridin-4,4'-dikarboksylysyre og bifenyyl-4,4-dikarboksylysyre<sup>viii</sup>. Metoden er basert på å reagere disyren med metanol i en autoklav for å øke reaksjonshastigheten og utbyttet ved å utføre reaksjonen ved høyere temperatur enn reflukstemperatur. Metoden er i essens lik som når den utføres i glassutstyr med hensyn på reagenser, med unntak av at det tilsettes omkring 0,3 molekvivalenter i forhold til disyren av en nitrogenholdig reaktant/katalysator. Det kan her benyttes for eksempel pyridin, kinolin, N,N-dimetylacetamid eller N,N-dimetylformamid. Funksjonen til den nitrogenholdige reaktanten/katalysatoren kommer ikke tydelig frem av metoden. Metoden ga tilsvarende utbytte som eksperimentene i glassutstyr på relativt kort tid, men ble i det store og hele vurdert som upraktisk for forsøk i laboratorieskala.

Produktene av disse syntesene er blitt identifisert ved hjelp av <sup>1</sup>H-NMR. Det var ønskelig med <sup>13</sup>C- og 2D-spektre av produktene også, men løseligheten til stoffene har vist seg å ikke være god nok for å få tilfredsstillende spekter. <sup>1</sup>H-NMR spektrene til substituerte bipyridiner og bifenyler er imidlertid godt kjente i gruppen, og lette å tolke grunnet molekylens symmetri.

### **Syntese av 2,2'-diamino-bifenyyl-4,4'-dimetylkarboksylat**

Tre svært interessante MOFer er blitt utviklet ved instituttet, UiO-66, UiO-67 og UiO-68<sup>iv</sup>. Alle tre MOFene har samme struktur, men forskjellig porestørrelse som følge av den ulike størrelsen på linkerne. Det er blitt jobbet mye med funksjonalisering av disse MOFene med hensyn på katalyse, og et av de lovende systemene er en MOF som har fått navnet UiO-66-NH<sub>2</sub>. Som navnet antyder er systemet en UiO-66-MOF som er funksjonalisert med en aminogruppe. Syntesen utføres ved å bytte ut tereftalsyre med 2-amino-tereftalsyre. Både tereftalsyre og 2-amino-tereftalsyre er tilgjengelig kommersielt. Da katalytisk effektivitet som en hovedregel forbedres med større porer ble det jobbet mot å lage en UiO-67-NH<sub>2</sub>-MOF. Første steg mot denne MOFen er å lage den aminosubstituerte linker, da denne ikke er tilgjengelig kommersielt. Syntesen er basert på en metode beskrevet i arbeidet til Olhovik *et al.*<sup>ix</sup>. Forestring av bifenyyl-4,4-dikarboksylysyre, som er beskrevet tidligere, er første steg i syntesen.

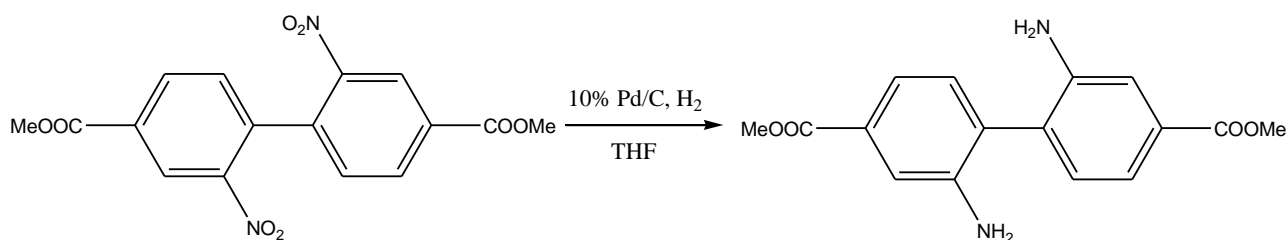
Det neste steget er nitrering av linkeren. I følge referansemetoden skulle syntesemetoden gitt det enkeltnitrerte produktet, men i alle syntesene som er blitt utført så langt i gruppen er produktet blitt dobbeltnitrert. Årsaken til dette kan være små endringer i syntesen i forhold til referansen med hensyn på temperatur og konsentrasjoner som ser ut til å favorisere enkeltnitrering fremfor dobbeltnitrering. For MOF-systemets del er begge linkerne interessante, men den dobbeltnitrerte linkeren er blitt prioritert da denne tilsynelatende er lettere å lage. Syntesemetoden i referansen sier ikke noe om denne problemstillingen, og gir derfor ingen forklaring på hvorfor det ene produktet favoriseres over det andre.



Nitrering av bifeny-4,4'-dimetylkarboksylat

Syntesen er i praksis relativt enkel å utføre. Bifeny-4,4'-dimetylkarboksylat løses i 95 % svovelsyre og kjøles ned til 0-10 °C ved hjelp av et isbad. En klargjort løsning av 68 % salpetersyre i konsentrert svovelsyre tilsettes dråpevis til løsningen under kraftig omrøring. Løsningen holdes kjølig, 10-15 °C i en time før den helles forsiktig over is. Det er her viktig å bruke nok is og helle forsiktig for å forhindre at produktet klumper seg. Det faste produktet filtreres fra, vaskes med vann, omkrystalliseres fra isopropanol før det lufttørkes. Det bør påpekes at løseligheten til 2,2'-dinitro-bifeny-4,4'-dimetylkarboksylat i isopropanol er forholdsvis dårlig og det kreves en forholdsvis stor mengde løsemiddel for å gjennomføre omkrystalliseringen. Løseligheten ble estimert til rundt 1 g / 100 ml.

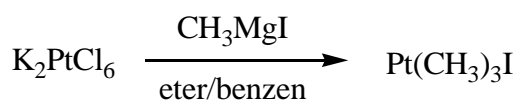
Det neste steget etter nitrering er hydrogenering av nitrogruppene. Det ble her benyttet en reaktor for høytrykkshydrogenering som beskrevet under resultater og diskusjon. 2,2'-dinitro-bifeny-4,4'-dimetylkarboksylat løses i THF, og katalysatoren 10 % Pd/C tilsettes før reaktoren lukkes. Nitrogen bobles gjennom løsemiddelet inne i reaktoren i 20-30 minutter for å drive ut oksygen fra reaksjonen. Deretter bobles hydrogengass gjennom løsningen i ca 20 minutter for å drive ut nitrogenet fra reaktoren. Trykket økes til 20-30 bar og løsningen får stå med omrøring ved 20-30 °C i 1-2 dager. Etter endt reaksjon fjernes katalysatoren fra reaksjonen ved filtrering, og løsemiddelet dampes vekk under redusert trykk. Produktet, en gul masse, omkrystalliseres fra etanol før det tørkes.



Hydrogenering av 2,2'-dinitro-bifenyl-4,4'-dimetylkarboksylat

Produktene ble identifisert ved hjelp av  $^1\text{H-NMR}$ . Som beskrevet i innledningen er syntesemetoden ikke ferdig utviklet, og det gjenstår ett trinn til det endelige produktet 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dikarboksylsyre. Full karakterisering av sluttproduktet og intermediater er planlagt når den fullstendige syntesemetoden er etablert.

### Syntese av platinatrimetyljodid



I disse syntesene ble metoden beskrevet av Baldwin *et al.*<sup>x</sup> benyttet. Syntesens første del må utføres under inerte betingelser. Grignard-reagenset forberedes ved å dryppe metyljodid løst i tørr eter på tørkede magnesiumspon. Alkylhalidet tilsettes i et slikt tempo at løsningen refluksrerer kontinuerlig. Løsningen røres til alle magnesiumsponene er borte før den filtreres for å fjerne eventuelle uønskede partikler. Kaliumheksakloroplatinat løses i en blanding av tørr eter og benzen og kjøles ned med is. Grignard-reagenset tilsettes dråpevis til løsningen over en periode på ca 10 minutter, hvorpå løsningen tas av isbadet. Løsningen røres ved romtemperatur over natten. Løsningen skifter farge fra gul til klar i løpet av noen timer, og det felles ut hvite saltpartikler i løpet av natten. Løsningen filtreres, fremdeles under inerte betingelser, for å fjerne saltpartiklene. Det fargeløse filtratet kjøles ned til 0-5 °C og nedkjølt aceton tilsettes dråpevis under omrøring. Filtratet reagerer kraftig med aceton og løsningen får en guloransje farge. Løsningen kan nå åpnes for eksponering mot luft, og det tilsettes kaldt destillert vann som får en guloransje masse til å felle ut. Reaksjonen surgjøres med 10 % HCl, noe som løser opp mesteparten av bunnfallet. Gjenværende bunnfall filtreres vekk før den vandige fasen ekstraheres tre ganger med benzen. Fraksjonene samles og løsemiddelet fjernes *in vacuo*, hvorpå produktet foreligger som en gul masse. Produktet løses i en

liten mengde kloroform som deretter varmes opp for å fjerne omkring halvparten løsemiddelet for å skape en varm overmettet løsning. Aceton tilsettes og løsningen blir kjølt ned med is. Produktet skal felle ut av løsning som små krystaller. Krystallene samles og tørkes.

Det lyktes å produsere små mengder av platinatrimetyljodid med denne metoden, men som det blir beskrevet under resultater og diskusjon var disse syntesene problemfylte.  $^1\text{H}$ -NMR-spekter av produktet stemte med data fra litteraturen<sup>xi</sup>.



### 1.3 Analyse

Den viktigste analysemetoden i både denne delen av oppgaven og den metallorganiske delen var NMR. Det gis derfor her en kort introduksjon/repetisjon av prinsippene bak NMR-spektroskopi<sup>xii</sup>.

NMR som fenomen ble oppdaget allerede i 1946, og har blitt brukt rutinemessig i kjemien siden rundt 1960, og spesielt siden slutten av 70-tallet med introduksjonen av Fourier Transform (FT) NMR som en rutineanalyse. Visse atomkjerner har et nukleært spinn  $I$  som får dem til oppføre seg omtrent som stavmagneter. Når atomkjernene blir utsatt for et magnetfelt, kan disse atomære stavmagnetene orientere seg på  $2I+1$  måter i forhold til det påførte feltet. Kjerner med et odde antall nukleoner (massen til atomet er et oddetall) har nukleære spinn  $I$  som  $1/2, 3/2, 5/2, ..$  etc. Kjerner med et likt antall nukleoner har ikke et netto nukleært spinn, og brukes derfor ikke i NMR-analyse. De mest brukte kjernene innen NMR er  $^1\text{H}$  og  $^{13}\text{C}$ , som hver har et spinn  $I = 1/2$ . Dette betyr at de kan orientere seg på to måter, en lavenergetisk orientering parallelt med det påførte magnetiske feltet, og en høyenergetisk orientering anti-parallelt med det påførte magnetiske feltet. Forskjellen i energi mellom disse to orienteringene er gitt ved:

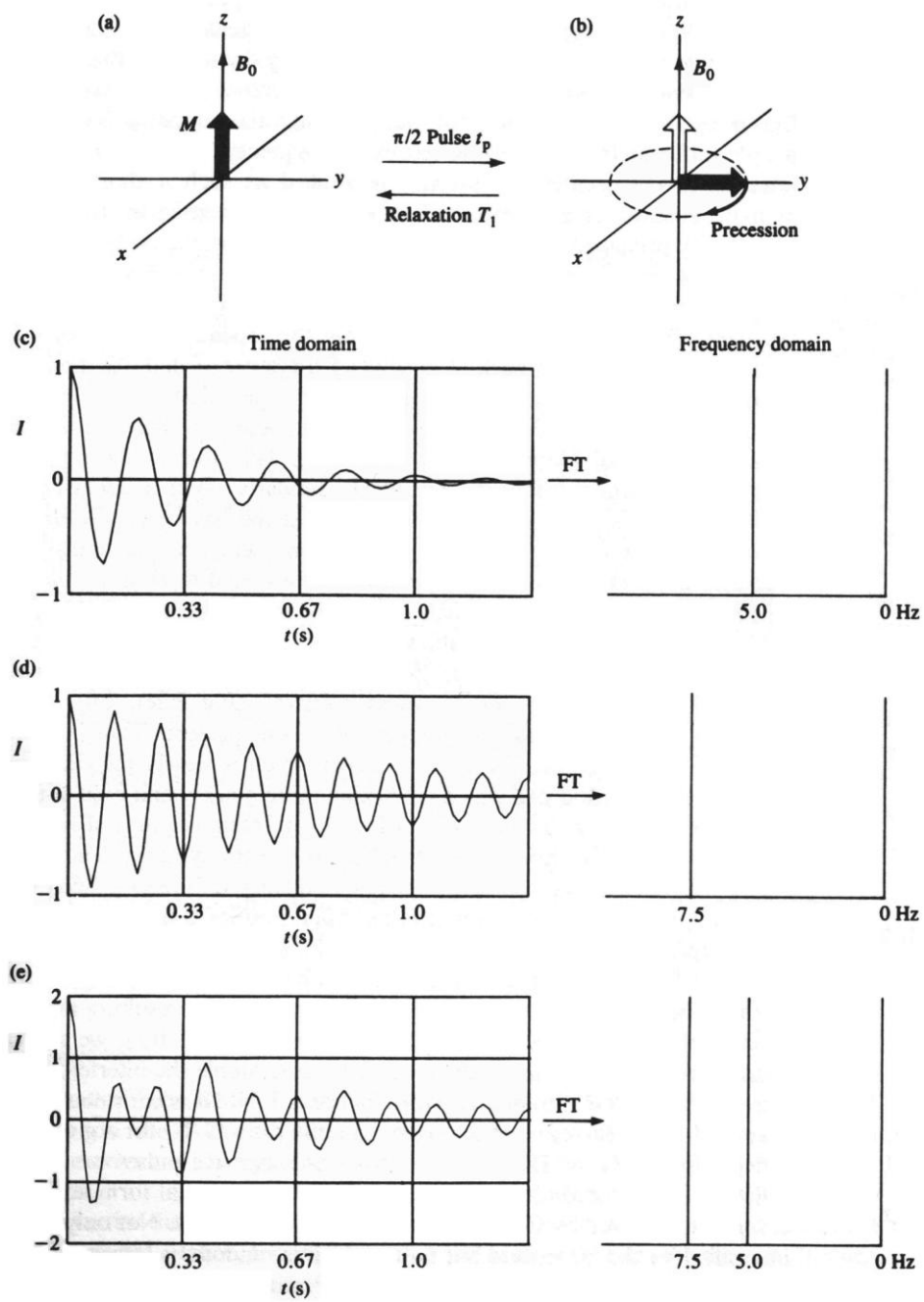
$$\Delta E = h\gamma B_0 / 2\pi$$

Her er  $\gamma$  det magnetogyriske forholdet som er en konstant som avhenger av kjernen som blir undersøkt, og  $B_0$  styrken til det påførte magnetiske feltet. Forholdet mellom antall høyenergetiske kjerner og lavenergetiske kjerner bestemmes dermed av egenskapene til kjernen som blir undersøkt og feltstyrken til det påførte magnetfeltet. Dersom systemet påføres en radiofrekvens som stemmer med den nukleære magnetens naturlige presesjon i det magnetiske feltet, vil noen kjerner endres fra lavenergetisk tilstand til høyenergetisk tilstand som gjør at det naturlige forholdet mellom høyenergetiske og lavenergetiske kjerner endres. Frekvensen er gitt ved:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

Frekvensen er altså både avhengig av kjernetypen som blir undersøkt og av feltstyrken. I en NMR-maskin med et 2,35 T (tesla) magnetfelt er radiofrekvensen som får  $^1\text{H}$ -kjerner og  $^{13}\text{C}$ -kjerner til å resonnerer henholdsvis 100 MHz og 25,14 MHz. En slik maskin refereres vanligvis til som en 100 MHz-maskin. Forskjellen mellom antall lavenergetiske kjerner og høyenergetiske kjerner er normalt svært liten, men blir større jo sterkere magnetfelt som blir påført. Som en følge av dette er en 500 MHz-maskin mange ganger mer følsom enn en 100 MHz-maskin.

Når et FT-NMR-spekter tas opp bombarderes prøven med en puls som dekker et visst frekvensområde rundt kjernens resonansfrekvens, for eksempel 100 MHz for en  $^1\text{H}$ -kjerne. Pulsen genererer et kortvarig magnetfelt i en rett vinkel på hovedmagnetfeltet som endrer den magnetiske orienteringen til kjernene. Lengden på pulsen justeres ofte slik at nettoeffekten av pulsen er å endre den magnetiske orienteringen til kjernene  $90^\circ$ , slik det blir illustrert i figur 1a og 1b. På samme måte som et gyroskop som blir tippet over ende begynner kjernene en preesjon i x,y-planet. En spole som kan detektere magnetisering sitter langs y-aksen, og vil derfor registrere en netto magnetisering som går fra +y til -y mens magneten ”spinner” rundt z-aksen. Dette registreres som et signal som oscillerer med en viss frekvens fra +1 til -1. Hovedmagnetfeltet gjør at orienteringen til kjernene etter en tid (relaksjonstiden) returnerer til tilstanden før pulsen. Sammen gir dette et oscillerende signal med en viss frekvens som gradvis dør ut som illustrert i figur 1c og 1d. Pulsen som prøven bombarderes med dekker som sagt et visst frekvensområde rundt kjernens hovedresonansfrekvens. Årsaken til dette er at atomene i en prøve ikke er helt identiske magnetisk sett og har derfor små forskjeller i resonansfrekvensen. For  $^1\text{H}$ -NMR er disse forskjellene i størrelsesorden Hz i forhold til hovedfrekvensen som er i størrelsesorden MHz. I figur 1e består signalet av en blanding av signalene i figur 1c og 1d, og illustrerer hva slags signal som kan oppstå med to ulike atomer. Ved å utføre en Fouriertransformering av dette kombinerte signalet kan man finne ut hvilke to frekvenser det bestod av i utgangspunktet. Dette kan sammenlignes med prosessen som forgår i hjernen når man for eksempel plukker ut melodien til ett enkelt instrument fra den samlede lyden til helt et orkester. Kort oppsummert betyr dette at ulike  $^1\text{H}$ -kjerner i et molekyl alle resonnerer ved litt ulike frekvenser avhengig av det magnetiske miljøet rundt dem.

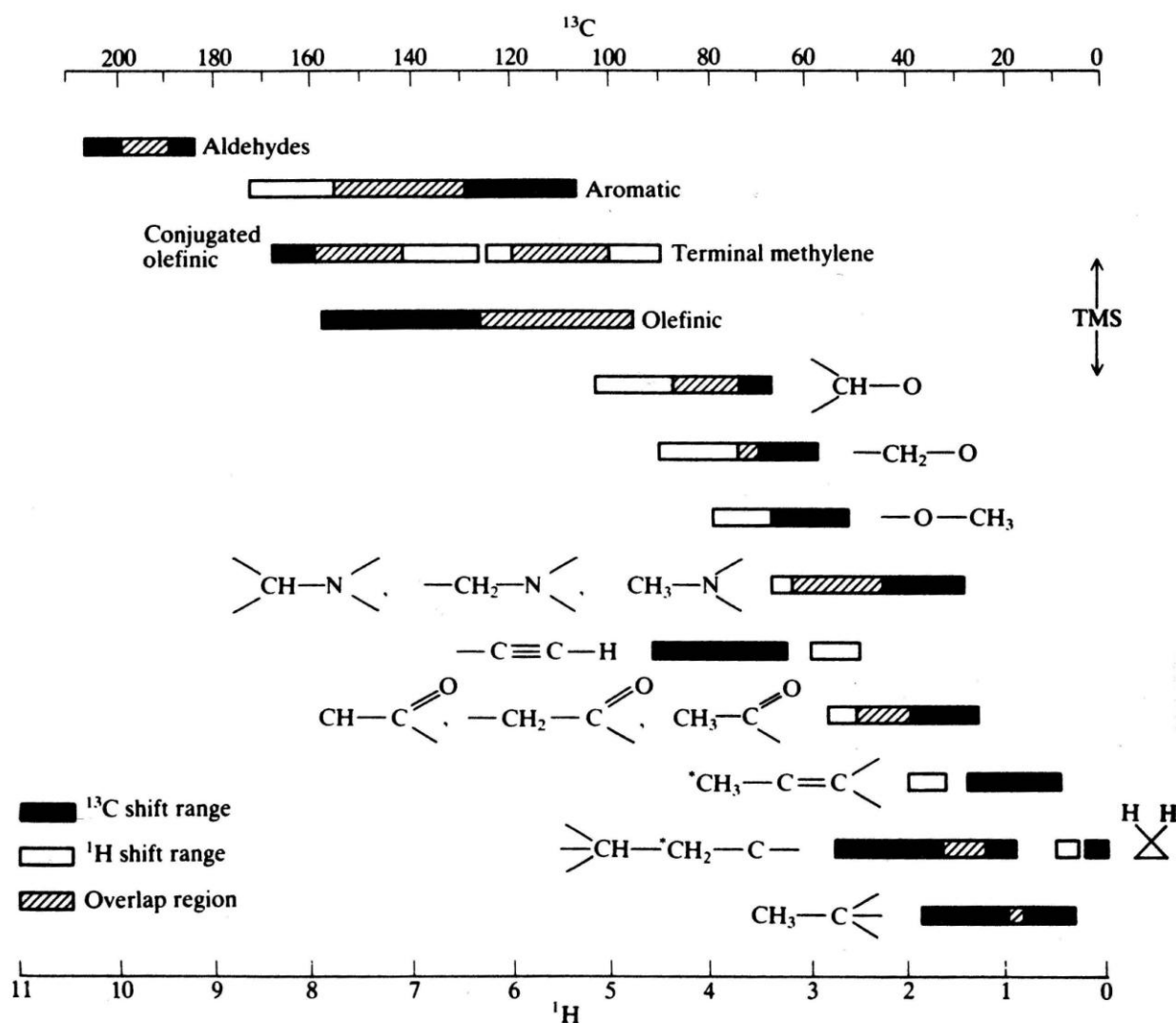


**Figur 1** Kopiert fra <sup>xii</sup>

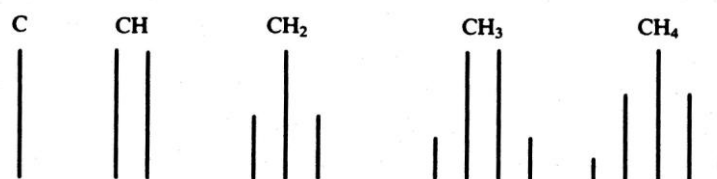
Siden resonansfrekvensen til en kjerne er relatert til feltstyrken i NMR-maskinen, er det etablert en skala som er uavhengig av feltstyrke. Dette er for å lett kunne sammenligne data fra maskiner med ulik feltstyrke. Nullpunktet for denne skalaen er definert som signalet til tetrametylsilan (TMS) som per definisjon resonerer ved maskinens hovedfrekvens. Skalaen kalles kjemisk skift og angis i  $\delta$  med enheten ppm (parts per million) i forhold til dette nullpunktet. Kjemisk skift er definert på følgende måte:

$$\delta = \frac{\text{Skift i Hz}}{\text{Maskinens hovedfrekvens i MHz}}$$

Signalene til de vanligste organiske funksjonelle gruppene ligger i området 0-10 ppm for  $^1\text{H}$  og 0-200 ppm for  $^{13}\text{C}$ . Figur 2 angir mer detaljert ved hvilket skift hvor man kan forvente å finne signalene til de vanligste funksjonelle gruppene.

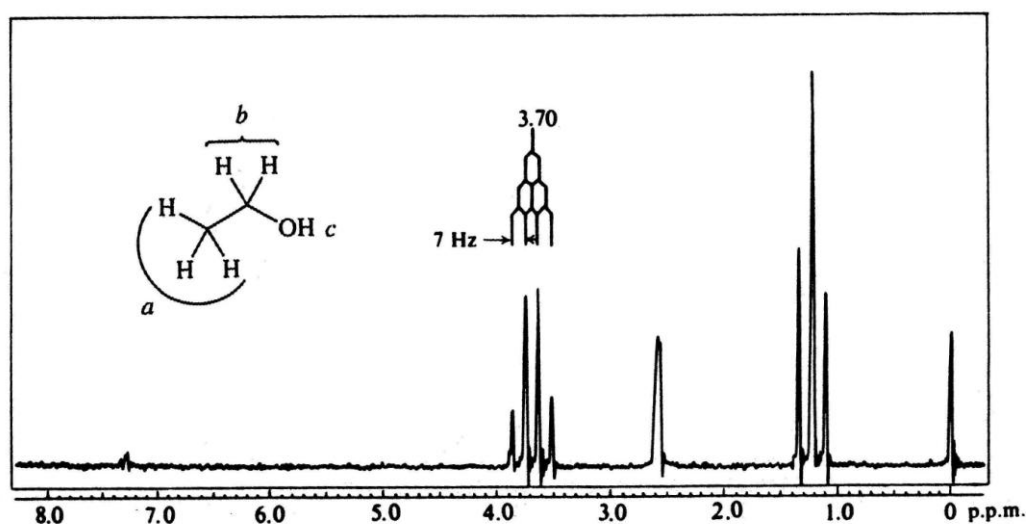


Resonansfrekvensen, og dermed også det kjemiske skiftet, er som nevnt avhengig av kjernens lokale magnetiske miljø. Siden kjernene oppfører seg som magneter, vil en kjerne kunne "føle" andre kjerner i nærheten i kraft av at disse andre magnetene påvirker det lokale magnetiske miljøet. En kjerne kan være orientert enten med eller mot det magnetiske feltet til en nabokjerne, og dette gir opphav til fenomenet kobling. Uten å gå for mye i detalj vil et signal som kobler til  $n$  like nabokjerner splittes i  $n+1$  signaler. Noen vanlige koblingsmønstre er gjengitt i figur 3. Eksempelvis vil et hydrogen som kobler til en CH-gruppe, CH<sub>2</sub>-gruppe eller CH<sub>3</sub>-gruppe se ut som henholdsvis en dublett, triplett eller kvartett.



Figur 3 Noen vanlig koblingsmønstre, kopiert fra <sup>xii</sup>

Figur 4 viser NMR-spektret til et relativt enkelt molekyl. De tre a-hydrogenene kobler til de to b-hydrogenene og gir en triplett rundt 1,2 ppm. De to b-hydrogenene kobler til a-hydrogenene og gir en kvartett rundt 3,7 ppm. Det ene c-hydrogenet kobler ikke til a eller b, og gir derfor en singlett rundt 2,6 ppm. Mer komplekse molekyler gir ofte vesentlig mer kompliserte spekter.



Figur 4 NMR-spektret til etanol, kopiert fra <sup>xii</sup>

Det finnes en rekke mer avanserte NMR-teknikker som gir 2- og 3-dimensjonale og NOE-spekter og dette gjør NMR til et svært kraftig verktøy i den kjemiske verktøykassen.

## 1.4 Resultater og diskusjon

Som beskrevet i innledningen var motivasjonen og hensikten med denne delen av oppgaven hovedsakelig å syntetisere nødvendige reaktanter til de metallorganiske kompleksene og til MOF-syntese. Siden syntesene i denne delen av oppgaven hovedsakelig ved hjelp av kjente metoder, blir resultatene gjennomgått kortfattet.

Syntesene som involverte oksidasjon av metylsubstituerte bipyridiner og fenantroliner, samt syntesene med forestring av karboksylsyresubstituerte bipyridiner er godt kjente innad i gruppen og ble reproduisert med forventet resultat. En ny metode for forestring hvor syntesen utføres i en autoklav fremfor ordinært glassutstyr ble utprøvd. Selv om resultatene av denne metoden var blandede, er metoden verdt å vurdere som et tilskudd til verktøykassen av teknikker innad i gruppen i fremtiden. Syntesen av platinatrimetyljodid var en hittil uprøvd metode i gruppen, og blir derfor diskutert i noe mer detalj. Det samme gjelder arbeidet med å utvikle en syntesemetode for 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dikarboksylsyre som også er et nytt område for gruppen.

Metoden for syntese av platinatrimetyljodid fra 1975 er en godt etablert metode i litteraturen, og kan tilnærmet regnes som standardmetoden for syntese av platinatrimetyljodid. Det ble søkt i litteraturen etter gode alternativer til metoden, men det ble fort tydelig at de fleste som jobber med platinatrimetyljodid enten bruker denne metoden eller kjøper fra kommersielle kilder. Metoden skal rutinemessig gi et utbytte på omkring 80 % dersom den utføres korrekt, og de dårlige utbyttene som ble oppnådd var derfor en kilde til frustrasjon i en periode av arbeidet på laboratoriet. Det ble viet forholdsvis mye tid til å forstå og utbedre problemet både fordi platinatrimetyljodid var et svært sentralt kjemikalie i denne oppgaven, men også fordi det er ønskelig å bruke platinatrimetyljodid som platinakilde i fremtidig arbeid i gruppen. Faktoren som tilsynelatende er mest kritisk for utbyttet er filtreringen av løsningen etter at kaliumheksakloroplatinat har fått reagere med Grignard-reagenset  $\text{CH}_3\text{MgI}$  over natten. På dette tidspunktet er løsningen svært følsom for luft, og det ser ut til at det er avgjørende at filtreringen utføres under svært inerte betingelser. Denne typen filtrering er teknisk utfordrende å utføre selv med egnet glassutstyr. Det ble i etterkant av syntesene påpekt innad i gruppen at det ble brukt industriell nitrogen som er kjent for å inneholde små mengder med fukt og oksygen. Høyere kvalitet av nitrogen eller argon ville vært et bedre valg her. Selv når filtreringen utføres på en tilfredsstillende måte vil alltid en viss mengde produkt sitte fast i filteret. Når reaksjonen skaleres ned betyr dette i praksis at en større mengde produkt relativt sett går tapt under filtrering. Syntesene ble utført i 1/4- eller 1/5-skala i forhold til referansen og dette kombinert med den utfordrende filtreringen antas å være hovedårsaken til de dårlige utbyttene. Etter en grundig vurdering av tidsbruken og kostnaden ved å produsere platinatrimetyljodid fra

kaliumheksakloroplatinat på laboratoriet, ble det avgjort å kjøpe inn platinatrimetylodid fra en kommersiell kilde både for denne oppgaven og for fremtidig bruk.

Arbeidet med å utvikle en syntesemetode for 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dikarboksylysyre for bruk i MOF-syntese har også vært preget av prøving og feiling. Som beskrevet under syntese av bifenyl-4,4-dimetylkarboksylat var utbyttet av denne forestringen vesentlig dårligere sammenlignet med forestringen av de tilsvarende bipyridinene. Det ble brukt en del tid på å optimalisere syntesemetoden, men da det ble tydelig at det kom til å bli behov for større mengder av dette reagenset i forbindelse med MOF-syntese ble det kjøpt inn fra en kommersiell kilde. Prisforskjellen mellom bifenyl-4,4-dikarboksylysyre og bifenyl-4,4-dimetylkarboksylat ble vurdert som liten nok til at tidsbruken på laboratoriet i forbindelse med forestring ikke lot seg forsvare.

Å utvikle det neste trinnet i syntesen, nitrering, var til sammenligning nesten problemfritt. Metoden til Olhovik *et al.*<sup>ix</sup> fungerte godt, og gav flere ganger nær kvantitativt utbytte. Som beskrevet i syntesen av 2,2'-dinitro-bifenyl-4,4'-dimetylkarboksylat ble det imidlertid oppdaget et avvik i produktet i forhold til det som var forventet da alle syntesene gav det dobbeltnitrerte produktet fremfor det enkeltnitrerte. En av årsakene antas å være at det ble brukt 68 % salpetersyre i stedet for 56 % salpetersyre slik det ble beskrevet i metoden til Olhovik *et al.* Dette ble imidlertid ikke ansett som et problem da både den enkeltnitrerte og den dobbeltnitrerte liganden var like interessante i MOF-sammenheng.

I arbeidet med det foreløpige siste trinnet i syntesemetoden, hydrogenering, ble syntesemetoden vesentlig optimalisert med hensyn på tid i forhold til metoden beskrevet av Olhovik *et al.* Metoden til Olhovik *et al.*<sup>ix</sup> går ut på å løse den nitrerte liganden i THF og deretter la løsningen stå under hydrogenatmosfære med 10 % Pd/C som katalysator ved romtemperatur i 10 dager. Metoden ble utprøvd, men ble funnet upraktisk og tidkrevende da egnet gass- og glassutstyr ikke var tilgjengelig. Det ble vurdert om syntesen kunne optimaliseres med hensyn på tid ved å utføre hydrogeneringen ved høyere trykk og eventuelt høyere temperatur. En gammel hydrogeneringsreaktor produsert av Berghof som ble kjøpt inn ved instituttet for nettopp høytrykkshydrogenering ble lokalisert og satt i stand. Ved å bruke denne reaktoren og utføre hydrogeneringen ved 20-30 bar og 20-30 °C ble reaksjonstiden redusert til 1-2 dager. Metoden gav ved flere anledninger nær kvantitativt utbytte.



Hydrogeneringsreaktoren fra Berghof

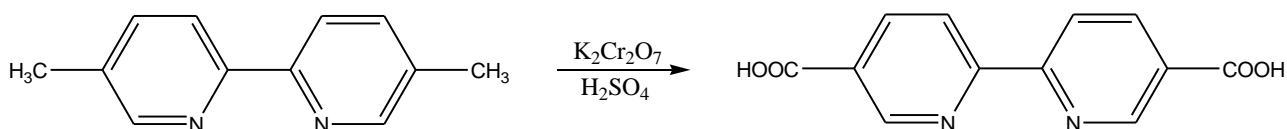
Det siste trinnet i syntesen av 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dikarboksytsyre er som beskrevet i innledningen i skrivende stund ikke ferdigutviklet. Det blir her jobbet med å finne en metode for å fjerne esterfunksjonaliteten i 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dimetylkarboksylat ved såkalt forsåpning.



## 1.5 Eksperimentelt

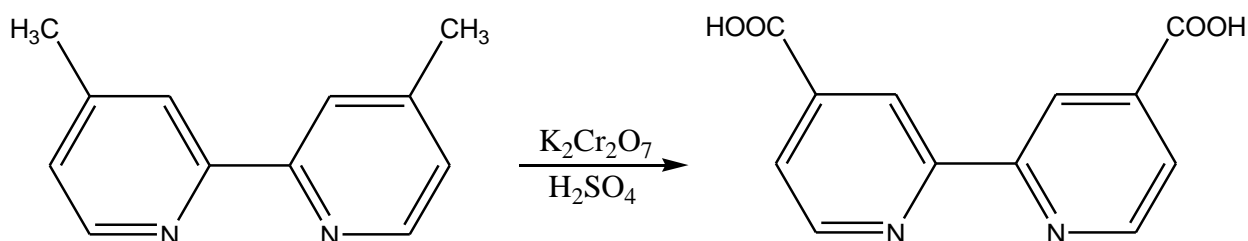
I NMR-dataene under er det brukt punktum som desimalskilte som på engelsk i stedet for komma slik det skal være på norsk. Dette er gjort for å lette lesbarheten.

### Syntese av 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylsyre



Syntesen ble utført etter metoden beskrevet i artikkelen til Szeto *et al.*<sup>v</sup>. 2,508 g (13,6 mmol) 5,5'-dimetyl-2,2'-bipyridin ble løst i 100 ml 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i en rundkolbe under omrøring. 12,232 g (41,6 mmol, 3 molekvivalenter) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ble veid ut og tilsatt porsjonsvis til løsningen i løpet av 25 minutter. Den eksoterme reaksjonen ble holdt under 80 °C ved hjelp av et vannbad. Løsningen ble først rødbrun, deretter stadig mørkere grønn. Etter at all K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> var tilsatt, og temperaturen sluttet å stige, ble reaksjonen stående med omrøring til temperaturen var omkring 35 °C. Reaksjonen ble helt forsiktig over omkring 500 ml knust is. Produktet ble separert fra løsningen ved sentrifugering. Produktet ble deretter vasket med vann og sentrifugert gjentatte ganger til grønnfargen på vannet var borte, til slutt ble det vasket en gang med aceton. Produktet ble tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte: 2,679 g (80,6 %) av et pulver med en svak gulgrønn farge. <sup>1</sup>H NMR vedlegg org 1a (D<sub>2</sub>O, 200 MHz), δ 8.06 (d, J<sup>orto</sup> = 8.0 Hz, 2H, CH), 8.27 (d, J<sup>orto</sup> = 8.0 Hz, 2H, CH), 8.94 (s, 2H, CH). XRD vedlegg org 1b.

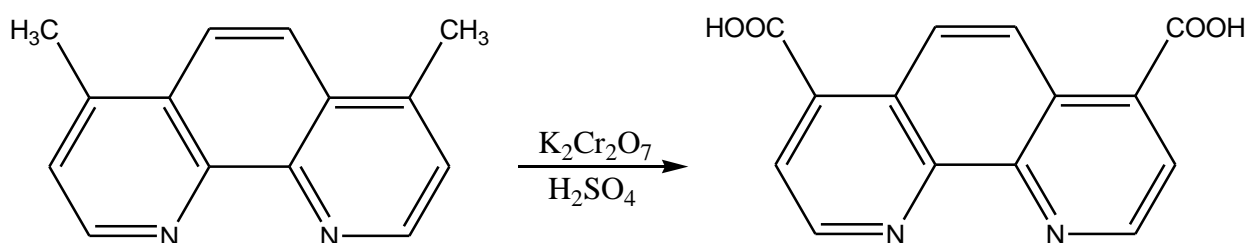
### Syntese av 2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksylsyre



Syntesen ble utført etter metoden beskrevet i artikkelen til Szeto *et al.*<sup>v</sup>. 2,658 g (14,43 mmol) 4,4'-dimetyl-2,2'-bipyridin ble løst i 80 ml 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i en rundkolbe under omrøring. 12,922 g (43,9 mmol, 3 molekvivalenter) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ble veid ut og tilsatt porsjonsvis til løsningen over 20 minutter.

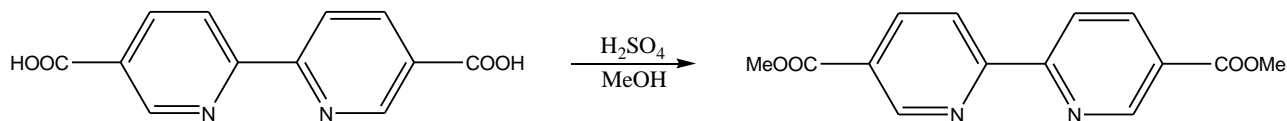
Den eksoterme reaksjonen ble holdt under 80 °C ved hjelp av et vannbad. Løsningen ble først rødbrun, deretter stadig mørkere grønn. Etter at all  $K_2Cr_2O_7$  var tilsatt, og temperaturen sluttet å stige, ble reaksjonen stående med omrøring til temperaturen var omkring 35 °C. Reaksjonen ble helt forsiktig over omkring 400 ml knust is. Produktet ble separert fra løsningen ved sentrifugering. Produktet ble deretter vasket med vann og sentrifugert gjentatte ganger til grønnfargen på vannet var borte, til slutt ble det vasket en gang med aceton. Produktet ble tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte: 3,076 g (87,3 %) av et pulver med en svak gulgrønn farge.  $^1H$  NMR vedlegg org 2a ( $D_2O$ , 200 MHz),  $\delta$  7.70 (d,  $J^{orto} = 4.2$  Hz, 2H, CH), 8.25 (s, 2H, CH), 8.62 (d,  $J^{orto} = 4.2$  Hz, 2H, CH). XRD vedlegg org 2b.

### Syntese av 1,10-fenantrolin-4,7-dikarboksytsyre



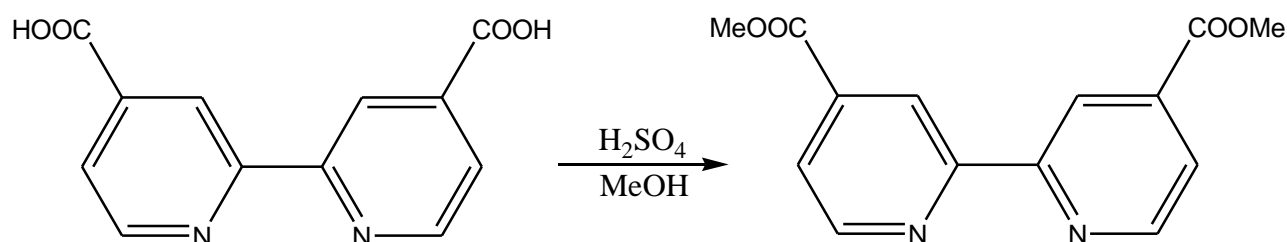
Syntesen ble utført etter metoden beskrevet i artikkelen til Szeto *et al.*<sup>v</sup>. 0,501 g (2,40 mmol) 4,7-dimetyl-1,10-bipyridin ble løst i 15 ml 95 %  $H_2SO_4$  i en rundkolbe under omrøring. 2,199 g (7,20 mmol, 3 molekvivalenter)  $K_2Cr_2O_7$  ble veid ut og tilsatt porsjonsvis til løsningen over 20 minutter. Den eksoterme reaksjonen ble holdt under 80 °C ved hjelp av et vannbad. Løsningen ble først rødbrun, deretter stadig mørkere grønn. Etter at all  $K_2Cr_2O_7$  var tilsatt, og temperaturen sluttet å stige, ble reaksjonen stående med omrøring til temperaturen var omkring 35 °C. Reaksjonen ble helt forsiktig over omkring 100 ml knust is. Produktet ble separert fra løsningen ved sentrifugering. Produktet ble deretter vasket med vann og sentrifugert gjentatte ganger til grønnfargen på vannet var borte, til slutt ble det vasket en gang med aceton. Produktet ble tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte: 0,076 g (12 %) av et pulver med en svak gul farge.  $^1H$  NMR vedlegg org 3a ( $DMSO-d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  8.15 (d,  $J^{orto} = 4.5$  Hz, 2H, CH), 8.77 (s, 2H, CH), 9.25 (d,  $J^{orto} = 4.5$  Hz, 2H, CH).

### Syntese av 2,2'-bipyridin-5,5'-dimetylkarboksylat



Syntesen ble utført etter en variant av metoden til Whittle *et al.*<sup>vii</sup>. 0,818 g (3,35 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksytsyre ble veid ut i en rundkolbe, og 30 ml MeOH ble tilsatt. 3 g 95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ble tilsatt under omrøring. Løsningen ble satt til refluksring på oljebad ved 75 °C i 20 timer. Løsningen endret farge fra en opak gulhvitt løsning til en klar løsning med hvitt bunnfall. Løsningen ble helt over 100 ml destillert vann før det hvite bunnfallet ble filtrerte fra, vasket med vann og MeOH, og deretter tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte: 0,649 g (72 %) av et hvitt pulver.  $^1\text{H}$  NMR vedlegg org 4a ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz),  $\delta$  8.43 (dd,  $J^{\text{orto}} = 8.2$  Hz,  $J^{\text{para}} = 1.4$  Hz, 2H, CH), 8.58 (d,  $J^{\text{orto}} = 8.2$  Hz, 2H, CH), 9.29 (d,  $J^{\text{para}} = 1.4$  Hz, 2H, CH). XRD vedlegg org 4b.

### Syntese av 2,2'-bipyridin-4,4'-dimetylkarboksylat

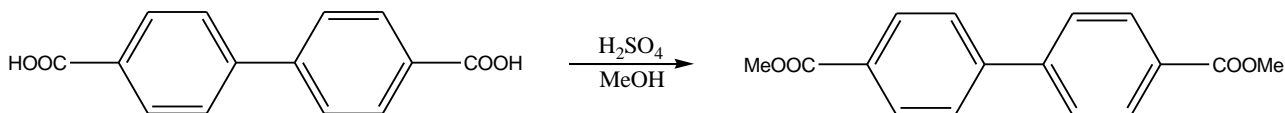


Syntesen ble utført etter en variant av metoden til Whittle *et al.*<sup>vii</sup>. 0,520 g (2,13 mmol) 2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksytsyre ble veid ut i en rundkolbe, og 10 ml MeOH ble tilsatt. 2 g 95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ble tilsatt under omrøring. Løsningen ble satt til refluksring på oljebad ved 75 °C i 8 timer. Løsningen gikk fra en opak gulhvitt løsning til en klar rosa løsning. Fast NaOH ble tilsatt til løsningen ble basisk, hvorpå det felte ut et hvitt bunnfall umiddelbart. Det hvite bunnfallet ble filtrerte fra, vasket med vann og MeOH, og deretter tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte: 0,357 g (61,6 %) av et hvitt pulver.  $^1\text{H}$  NMR vedlegg org 5a ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz),  $\delta$  3.98 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.89 (dd,  $J^{\text{orto}} = 5.0$  Hz,  $J^{\text{para}} = 1.6$  Hz, 2H, CH), 8.85 (d,  $J^{\text{orto}} = 5.0$  Hz, 2H, CH), 8.96 (d,  $J^{\text{para}} = 1.6$  Hz, 2H, CH).

### Alternativ syntese av 2,2'-bipyridin-4,4'-dimetylkarboksylat

Metoden er basert på arbeidet til Hashimoto *et al.*<sup>viii</sup> 0,532 g (2,18 mmol) 2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksylsyre ble veid ut i en autoklav, og 4 g MeOH ble tilsatt. 0,14 g 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ble deretter tilsatt. Løsningen ble rørt kraftig i 15 minutter før autoklaven ble satt i en ovn ved 120 °C i 3 timer. Løsningen ble gjort basisk med NaOH, og produktet ble filtrert fra og vasket med MeOH og vann. Produktet ble tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte: 0,442 g (75 %) av et hvitt pulver. Produktet hadde identisk NMR-spekter med produktet av forestringen med metoden til Whittle *et al.*<sup>vii</sup>.

### Syntese av bifenyyl-4,4'-dimetylkarboksylat

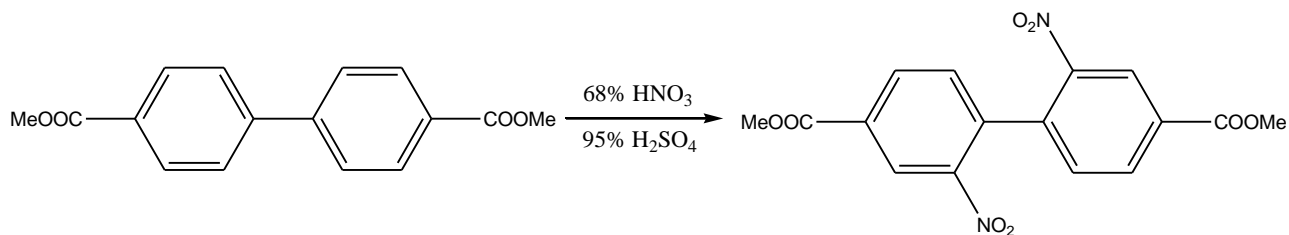


Syntesen ble utført etter metoden for forestring basert på metoden til Whittle *et al.*<sup>vii</sup>. 5,105 g (21,07 mmol) bifenyyl-4,4'-dikarboksylsyre ble veid ut i en rundkolbe, og 100 ml MeOH ble tilsatt. 21 g 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ble tilsatt under omrøring. Løsningen ble satt til refluksering på oljebad ved 75 °C i 24 timer. Løsningen var opak hvit, og endret ikke farge i løpet av syntesen. Løsemiddelet ble filtrert vekk, og produktet ble vasket ut av bunnfallet med kloroform. Kloroformløsningen ble dampet inn ved redusert trykk, og produktet ble tørket i vakuumovn ved 60 °C. Utbytte: 0,876 g (15,4 %) av et hvitt pulver. <sup>1</sup>H NMR vedlegg org 6a (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), δ 3.93 (s, 6H, CH), 7.66 (dd, J<sup>orto</sup> = 6.8 Hz, J<sup>para</sup> = 1.8 Hz, 2H, CH), 8.11 (dd, J<sup>orto</sup> = 6.8 Hz, J<sup>para</sup> = 1.8 Hz, 2H, CH).

### Alternativ syntese av bifenyyl-4,4'-dimetylkarboksylat

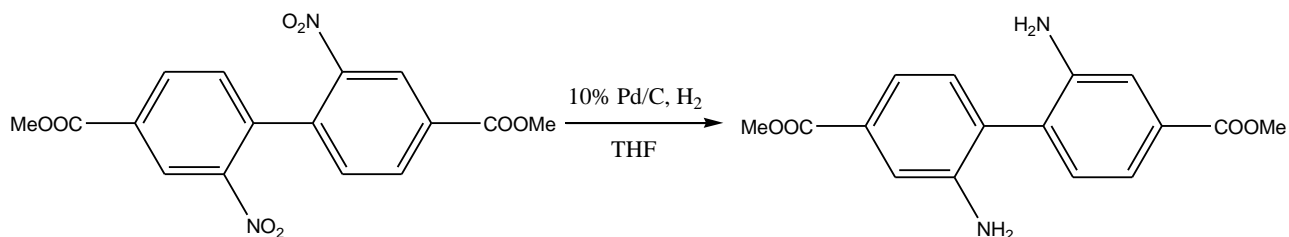
Metoden er basert på arbeidet til Hashimoto *et al.*<sup>viii</sup> 4,03 g (16,53 mmol) bifenyyl-4,4'-dikarboksylsyre ble veid ut i en rundkolbe, og 32 g MeOH ble tilsatt. Deretter ble det tilsatt 0,40 g 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> og 0,40 g pyridin. Løsningen ble rørt kraftig i 15 minutter og fordelt på to autoklaver. Autoklaven ble satt i en ovn ved 120 °C i 5 timer. Løsemiddelet ble filtrert vekk, og produktet ble vasket ut av bunnfallet med kloroform. Kloroformløsningen ble dampet inn ved redusert trykk, og produktet ble tørket i vakuumovn ved 60 °C. Utbytte: 0,562 g (12,6 %) av et hvitt pulver. Produktet hadde identisk NMR-spekter med produktet av forestringen med metoden til Whittle *et al.*<sup>vii</sup>.

### Syntese av 2,2'-dinitro-bifenyl-4,4'-dimetylkarboksylat



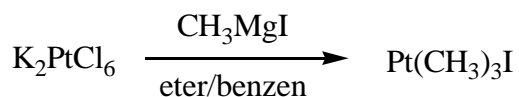
Syntesen ble utført etter en metode basert på arbeidet til Olkhovik *et al.* 0,501 g (1,86 mmol) biphenyl-4,4'-dimetylkarboksylat ble løst i 6 ml 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Løsningen ble kjølt ned med et isbad. En løsning av 0,3 ml 68 % HNO<sub>3</sub> løst i 0,4 ml 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ble tilsatt dråpevis under omrøring. Løsningen ble holdt kjølig rundt 10-15 °C i en time før den ble helt forsiktig over ca 100 ml knust is. Produktet felte ut som en gul masse. Bunnfallet ble filtrerte fra, vasket med vann, omkrystallisert fra isopropanol og tørket i vakuumovn over natten ved 60 °C. Utbytte før omkrystallisering: 0,652 g (97 %) av et svakt gult pulver. <sup>1</sup>H NMR vedlegg org 7a (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 3.95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.70 (d, J<sup>orto</sup> = 8.0 Hz, 2H, CH), 8.37 (dd, J<sup>orto</sup> = 8.0 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 8.68 (d, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH).

### Syntese av 2,2'-diamino-bifenyl-4,4'-dimetylkarboksylat



Syntesen ble utført etter en den modifiserte metoden basert på arbeidet til Olkhovik *et al.* Trykkreaktoren fra Berghof beskrevet under resultater og diskusjon ble benyttet. 1,001 g (3,05 mmol) 2,2'-dinitro-biphenyl-4,4'-dimetylkarboksylat ble veid ut i reaktoren, og 40 ml tørr THF ble tilsatt. Deretter ble 0,650 g 10 % Pd/C veid ut og tilsatt før reaktoren ble stengt. Løsningen ble gjennomboblet inne i reaktoren først med N<sub>2</sub>-gass i 30 minutter, deretter med H<sub>2</sub>-gass i 20 minutter. Hydrogentrykket i reaktoren ble økt til 30 bar, og reaktoren ble stående oppvarmet til ca 20-30 °C i 2 dager. Etter at reaktoren ble åpnet, ble løsningen filtrert for å fjerne katalysatoren. Løsemiddelet i det gule filtratet ble fjernet ved fordampning ved redusert trykk, og produktet forelå som en gulhvitt masse. Produktet ble omkrystallisert fra EtOH og tørket i vakuumovn ved 60 °C. Utbytte 0,605 g (66,2 %) av et gult pulver. <sup>1</sup>H NMR vedlegg org 8a (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 3.82 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.98 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 7.06 (d, J<sup>orto</sup> = 7.8 Hz, 2H, CH), 7.22 (dd, J<sup>orto</sup> = 7.8 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 7.43 (d, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH).

### Syntese av Platinatrimetyljodid [Pt-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I]<sub>4</sub>



Syntesen ble utført etter metoden til Baldwin *et al.*<sup>x</sup>. Grignard-reagenset ble klargjort ved å filtrere 2,5 ml CH<sub>3</sub>I over silica og som deretter ble løst i 10 ml tørr eter. Løsningen ble tilsatt dråpevis over 0,54 g tørre magnesiumspon under nitrogenatmosfære. Tilsettingshastigheten ble justert slik at løsningen reflukserte konstant. Løsningen fikk stå til alle magnesiumsponene var borte før den ble overført til en sprøyte. 0,401 g (0,82 mmol) ble løst i en blanding av 5 ml tørr eter og 20 ml tørr benzen. Løsningen ble kjølt ned til 0-5 °C ved hjelp av et isbad. Grignard-reagenset ble tilsatt dråpevis til platinaløsningen over 8-10 minutter. Isbadet ble fjernet, og løsningen stod ved romtemperatur med omrøring over natten. Løsningen endret farge fra gul til klar med et hvitt bunnfall. Bunnfallet ble filtrert vekk under nitrogenatmosfære. Løsningen ble tilsatt 2,5 ml tørr nedkjølt aceton dråpevis, hvorpå det felte ut et tykt gult bunnfall samtidig som løsningen endrer farge til gul. Løsningen ble deretter eksponert mot luft, og det ble tilsatt 12,5 ml destillert vann som på forhånd var blitt nedkjølt. Løsningen ble surgjort med 15 ml 10 % HCl, hvorpå mesteparten av bunnfallet løste seg. Det resterende bunnfallet ble filtrert bort, og løsningen ble overført til en skilletrakt. Den vandige fasen fikk en grønnlig farge mens løsningen ble filtrert. Vannfasen ble ekstrahert 3 ganger med 15 ml benzen. De organiske fraksjonene ble samlet og løsemiddelet ble fjernet *in vacuo*. Produktet ble løst i litt kloroform som ble varmet opp. Deretter ble det tilsatt litt aceton. Produktet felte sakte ut av løsningen over noen dager. Utbytte 0,034 g (11 %) av rødbrune partikler. <sup>1</sup>H NMR vedlegg org 9a (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), δ 1.71 (s, J<sub>195Pt</sub> = 77.2 Hz, 12H, CH).

## 1.6 Referanser

---

- <sup>i</sup> Szeto, K. C.; Lillerud, K. P.; Tilset, M.; Bjørgen, M.; Prestipino, C.; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21509-21520
- <sup>ii</sup> Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Nature* **1999**, *402*, 276-279
- <sup>iii</sup> Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals 4<sup>th</sup> ed*; Wiley: **2005**; 47-49, 69-71
- <sup>iv</sup> Hafizovic Cavka, J.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(42), 13850-13851.
- <sup>v</sup> Szeto, K. C.; Kongshaug, K. O.; Jakobsen, S.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Dalton Trans.* **2008**, 2054-2060
- <sup>vi</sup> Oki, A. R.; Morgan, R. J. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 4093-4097
- <sup>vii</sup> Whittle, C. P. *J. Heterocyclic Chem.* **1977**, *14*, 191
- <sup>viii</sup> Hashimoto, K.; Yada, K.; Nagano, N.; Konishi, T., (Osaka Gas Co Ltd) **1994**. *Preparation of highly pure 4,4'-biphenyldicarboxylic acid dimethyl ester*. JP patent application JP 06211744 A. 1994-08-02
- <sup>ix</sup> Olkhovik, V. K.; Vasilevskii, D. A.; Pap, A. A.; Kalechyts, G. V.; Matveienko, Y. V.; Baran, A. G.; Halinowski, N. A.; Petushok, V. G. *ARKIVOC (Gainesville, FL, United States)*, **2008**, *9*, 69-93
- <sup>x</sup> Baldwin, J. C.; Kaska, W. C. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (8), 2020
- <sup>xi</sup> Homan, J. M.; Kawamoto, J. M.; Morgan, G. L. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (11), 2533-2539
- <sup>xii</sup> Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry 5<sup>th</sup> ed*; McGraw-Hill: **1995**; 63-169

# Kapittel 2

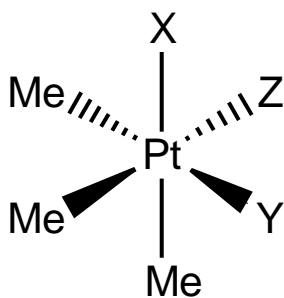
## Metallorganiske komplekser



## 2.1 Innledning

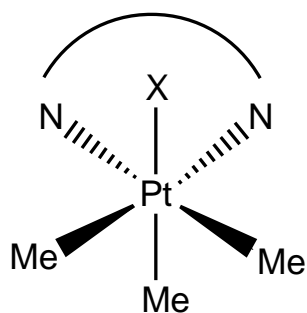
Et av de sentrale områdene i oppgaven var å utforske metallorganiske komplekser med Pt(IV). Motivasjonen og bakgrunnen for dette arbeidet hadde flere aspekter, hvor noe av det viktigste var å produsere nye Pt(IV)-funksjonaliserte linkere for MOF syntese.

Komplekser av Pt(IV) og N-bundne ligander, både mono- og bidentate er godt kjente i litteraturen. Clegg *et al.*<sup>i</sup> gjorde i 1971 en omfattende studie av NMR-spekterene til en rekke platinatrimetylkomplekser med N-bundne ligander som 2,2'-bipyridin, pyridin, 3,5-lutidin og 1,10-fenantrolin. Den generelle strukturen til forbindelsene er av typen beskrevet i figuren under der YZ = 2,2'-bipyridin eller 1,10-fenantrolin, Y=Z = pyridin eller 3,5-lutidin, og X = en monodentat ligand som for eksempel Cl, I, Br, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO, NCS, NCO, SCN, NO<sub>2</sub>, Acac, CN, CH<sub>3</sub>.



Generell struktur til et platinatrimetylkompleks

Blant annet viser studien at denne typen komplekser er relativt enkle å fremstille, og det er nesten bare fantasien til kjemikeren som begrenser kombinasjonen av ligander. Studien viser også en helt konsekvent trend i hvordan N-liganden(e) orienteres i forhold til de øvrige ligandene. I alle kompleksene som ble undersøkt, fant de to metylgrupper *trans* i forhold til N-liganden(e), og X-liganden sammen med en av metylgruppene blir dermed stående aksialt på firkantplanet dannet av Me<sub>2</sub>-Y-Z. Dette gjør kompleksene symmetriske, som igjen gjør dem vesentlig enklere å identifisere og karakterisere gjennom for eksempel NMR. Dette gir også den aksiale metylgruppen et ulikt kjemisk skift i NMR i forhold til metylgruppene *trans* til liganden(e) som kan brukes i karakteriseringen av kompleksene. Figuren under viser den generelle strukturen til et bidentat platinatrimetylkompleks, og det ses her hvordan to av metylgruppene orienteres *trans* i forhold til liganden i det oktaedriske miljøet rundt platina.

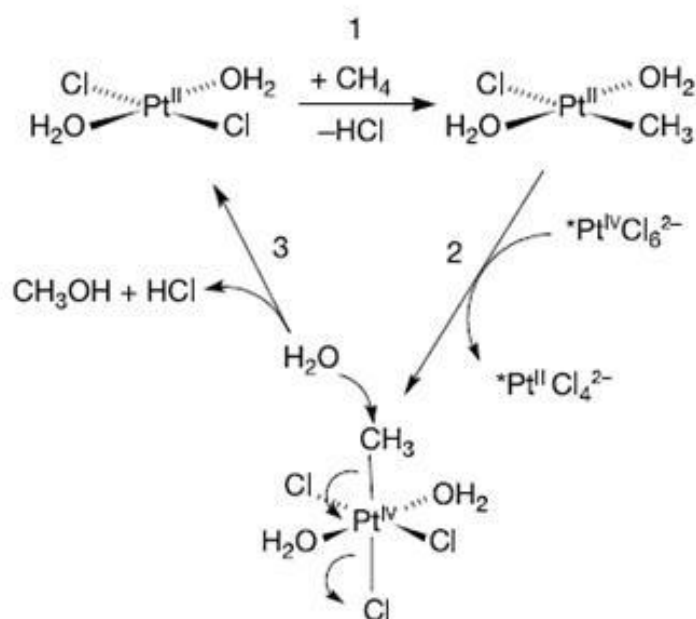


Generell struktur til et bidentat platinatrimetylkompleks

Det bør her understrekes at ligandene som ble brukt i studien til Clegg *et al.* var usubstituerte ligander, noe som i utgangspunktet gjør dem uaktuelle for MOF. Ytterligere søk i litteraturen avslørte at det har vært lite forskning innen platinatrimetylkomplekser av substituerte ligander, og det var derfor interessant å se om den svært generelle reaksjonen som ble observert for usubstituerte ligander også gjaldt for substituerte ligander egnet for MOF-syntese. Katalysegruppen ved Instituttet har opparbeidet en god del erfaring med komplekser av Pt(II), og da spesielt komplekser med substituerte bidentate ligander. Dette var en av grunnene til at arbeidet i hovedsak ble begrenset til bidentate ligander, i praksis forskjellige bipyridiner og fenantroliner. Den andre grunnen er at Søren Jakobsen utviklet en rekke av disse ligandene i sin masteroppgave nettopp med hensyn på Pt-MOF-syntese og gruppen har derfor et rikt utvalg av denne typen ligander tilgjengelig.

Det er også en katalytisk og strukturell motivasjon for å lage Pt(IV)-linkere. Kjemikere som er erfarne innen katalyse vil kanskje reagere nettopp på valget av Pt(IV) fremfor Pt(II). Katalytisk sett er Pt(II) på mange måter mer interessant, da de ledige koordinasjonssetene muliggjør oksidativ addisjon til metallet. Det kanskje mest kjente eksemplet på dette er det såkalte Shilov systemet som ble etablert allerede i 1969<sup>ii,iii</sup>. Shilov-systemet er basert på Pt(II), og det er derfor viktig å ha i bakhodet at et Pt(IV)-system må reduseres til et Pt(II)-system enten i forkant av katalysen eller som en del av den katalytiske syklusen dersom denne mekanismen skal kunne finne sted. Det finnes utallige katalytiske systemer og mekanismer, men generelt sett er de delt opp i trinnene: koordinering av reaktanten til metallet, omkonfigurering av metallkomplekset, reaksjon, separasjon av produktet, regenerering av katalysatoren. Systemet under er et eksempel på en mekanisme som følger Shilov-mekanismen. I det første trinnet koordineres et metanmolekyl til platinakomplekset øverst til venstre ved en oksidativ addisjon ( $\text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(IV)}$ ), hvorpå et HCl-molekyl fraspaltes det

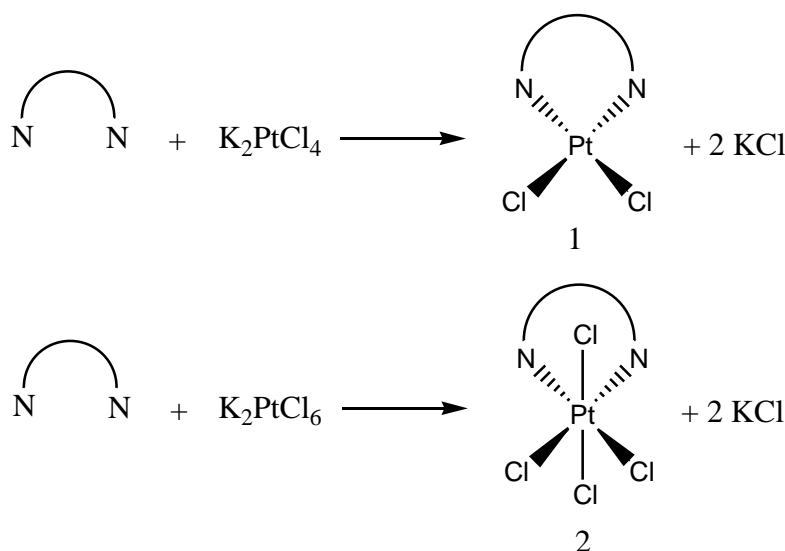
oktaedriske intermedietet for å danne komplekset øverst til høyre (Pt(IV)  $\rightarrow$  Pt(II)). Deretter oksideres komplekset opp til Pt(IV) i trinn to, noe som gjør at Pt-C-bindingen svekkes. Dette gjør det mulig for vann å reagere med en metylgruppe slik at det kan fraspaltes metanol og HCl idet katalysatoren regenereres i en reduktiv eliminasjon. Siden det forbrukes en ekvivalent  $\text{Pt(IV)Cl}_6^{2-}$  for hver katalytisk syklus er denne spesifikke reaksjonen kun av akademisk interesse, men kan brukes som et eksempel på den vekselvise reduksjonen og oksidasjonen i Shilov-systemet.



Illustrasjon av Shilov systemet, oksidasjon av metan<sup>iv</sup>

Katalysegruppen har erfaring med komplekser med Pt(II), men det dukker ofte opp problemer når disse kompleksene brukes i MOF-syntese. Det oppstår ofte en interaksjon mellom de ledige koordinasjonssetene i platina, og man får en såkalt ”stacking”-effekt der platinaatomene orienteres slik at de ledige orbitalene aksialt på firkantplanet til Pt(II) overlapper. Dette betyr i praksis at avstanden mellom platinaatomene blir så liten at det er for liten plass til at oksidativ addisjon kan finne sted<sup>v,vi</sup>. Ved å introdusere Pt(IV)-komplekser i MOF-syntesen i stedet, fjerner man i teorien interaksjonen mellom platinaatomene, og platina-”stacking” unngås. Valget av platinakilde er i dette henseende svært viktig, og ligandene til platina må velges med omhu for å minimere eventuelle problemer rundt reduksjonen fra Pt(IV) til Pt(II).

Valget av platinakilder i oppgaven falt på  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  og  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ .  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  var et opplagt valg da gruppen har mye erfaring med Pt(II)-ekvivalenten  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ .  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  bindes til bidentate N-ligander på en slik måte at det dannes et plankvadratisk kompleks på måten illustrert ved kompleks **1** i skjema 1.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  bindes på lignende måte, men danner et oktaedrisk kompleks illustrert ved kompleks **2** i skjema 1. Strukturen til bpy-PtCl<sub>4</sub> som ble fastslått av Hambley *et al.*<sup>vii</sup> i 1986 er et fint eksempel som illustrerer denne typen oktaedriske komplekser. Det ble i oppgaven jobbet under hypotesen at det ville være mulig å redusere kompleks **2** type komplekser til kompleks **1** type komplekser enten i etterkant av en MOF-syntese eller som en del av en katalytisk reaksjon.

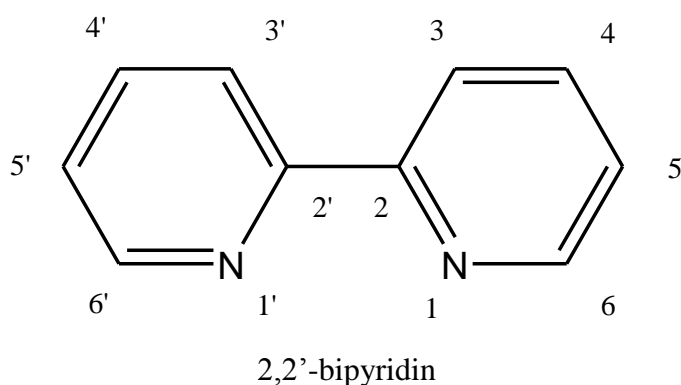


Skjema 1

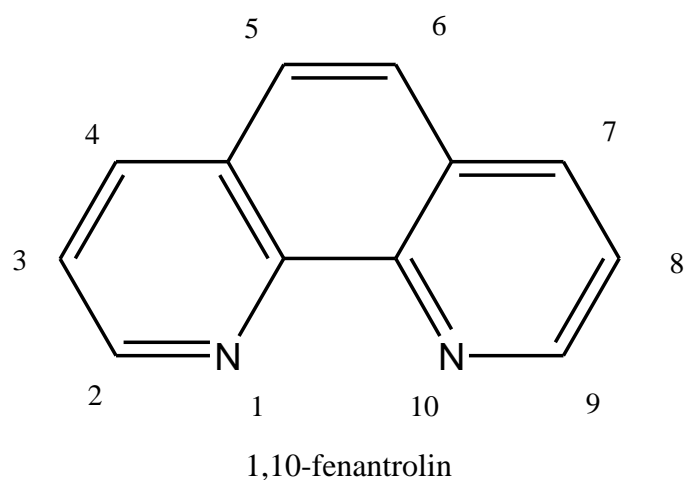
Den andre platinakilden,  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ , ble valgt fordi platinaforbindelser av typen  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  ofte er termisk og solvolytisk stabile<sup>viii</sup>. Men som arbeidet til Clegg *et al.* viser, er de likevel reaktive overfor klassen ligander som skulle brukes i oppgaven. Det finnes dessuten eksempler på metoder for utskifting av X-liganden<sup>ix</sup> i disse forbindelsene som kan åpne for postsyntetisk modifikasjon av eventuelle MOFer.

## 2.2 Navnsetting av Pt(IV)-komplekser

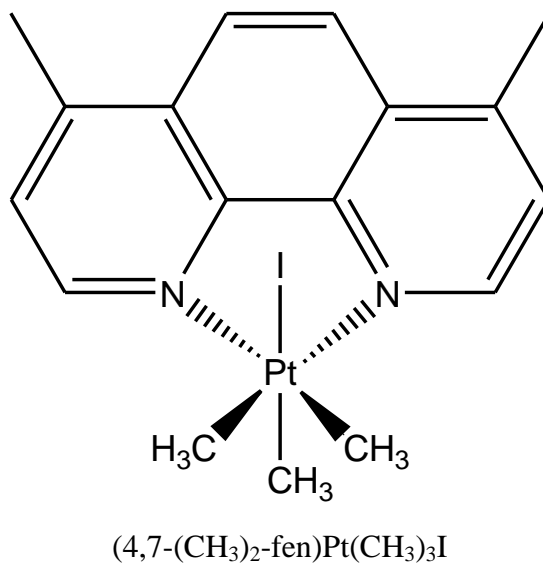
Navnene på kompleksene i oppgaven er forkortet i et forsøk på å representere strukturen på en tilfredsstillende og oversiktlig måte. Navnsettingen er ikke i henhold til IUPACs anbefalinger, og dette er gjort helt bevisst da IUPAC-navn på denne typen kompleks i beste fall er forvirrende for leseren. Det er benyttet forkortelser som er godt kjente og veletablerte innen metallorganisk kjemi så langt dette har vært mulig. Lesere som ikke er vant med navnsetting av bipyridiner og fenantroliner kan ha nytte av en kort oppsummering av hvordan posisjonene for substituering i strukturene nummereres.



Strukturen over er 2,2'-bipyridin. Nitrogenatomene har alltid posisjon 1, og bindingen mellom pyridinringene får dermed posisjon 2. En annen kjent bipyridin, som ikke ble benyttet i oppgaven, er 4,4'-bipyridin. Her sitter nitrogenatomene *para* i forhold til bindingen mellom pyridinringene, og dermed får bindingen posisjon 4. Merking av tallene (1', 2', 3', ...) brukes for å angi at nummereringen av posisjonene går mot klokken. I strukturen til 2,2'-bipyridin over gjelder dette for den venstre aromatiske ringen i molekylet. I symmetriske molekyler har merkingen i praksis lite å si, men tas ofte med for å unngå misforståelser.



Strukturen over er 1,10-fenantrolin. Posisjonene i fenantrolin angis på en annen måte enn for bipyridin siden det ikke lenger er snakk om to separate ringer. I likhet med bipyridin har et av nitrogenatomene posisjon 1, og de øvrige posisjonene for substitusjon rundt strukturen får fortløpende nummerering frem til det andre nitrogenet som har posisjon 10. Således vil for eksempel en 3,8-substituert fenantrolin være en symmetrisk forbindelse.



Strukturen over viser et eksempel på et Pt(IV)-kompleks som ble fremstilt i oppgaven. For å illustrere navnsetting av kompleksene som ble fremstilt, blir dette fenantrolinkomplekset kalt (4,7-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I.

## 2.3 Syntese

Syntesemetoden for kompleksene ble utarbeidet etter innledende eksperimenter basert på metodene beskrevet i arbeidet til Clegg *et al.* Dette arbeidet antyder at tidsskalaen på syntesene med platinatrimetyljodid er timer, men det ble fort oppdaget at dette ikke gjaldt for systemene som var aktuelle i oppgaven. Metoden slik den blir beskrevet går ut på å blande løsninger av liganden og  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  i benzen i et 1:1 støkiometrisk forhold. Løsningen skal deretter filtreres, og krystaller av produktet skal felle ut etter noen timer. Metoden ble funnet for uforutsigbar både med hensyn på tid og løseligheten til reaktantene ved romtemperatur, og ble forkastet til fordel for metoden beskrevet under.

Da spesielt tidsskalaen for syntesene var ukjent ble det avgjort å utføre syntesene direkte i NMR-rør i deuterert løsemiddel for enkelt å kunne følge reaksjonen ved opptak av NMR-spekter. Denne metoden viste seg å være svært nyttig, da reaksjonstiden varierte fra noen timer til noen dager. Det var også svært viktig å få kartlagt reaksjonstiden med hensyn på MOF-syntese. For å redusere antall trinn i syntesen av en MOF, kan det være ønskelig å gjøre en såkalt "one-pot"-syntese der platinakomplekset dannes *in situ* samtidig som MOFen dannes. Dersom reaksjonstiden for dannelse av komplekset er vesentlig lenger enn tiden som trengs for å lage MOFen, vil det være nødvendig å lage komplekset på forhånd.

En annen fordel med å gjøre reaksjonene i NMR-rør er at man kan jobbe i svært liten skala. Et av de sentrale kjemikaliene i oppgaven, platinatrimetyljodid, er forholdsvis kostbart, men ved å jobbe i liten skala kan man få svært mange eksperimenter ut av små mengder med kjemikalie. På denne måten kan man unngå å sløse ressurser på mislykkede eksperimenter. Å jobbe i så liten skala legger imidlertid visse begrensninger på hvor mye informasjon som kan hentes ut av resultatene. Det er i praksis umulig, eller i beste fall svært vanskelig, å opparbeide og separere produktet eller produktene fra syntesen i etterkant for nærmere karakterisering, og resultatene blir derfor kvalitative av natur. Det er imidlertid en fin måte å identifisere de mest interessante reaksjonene som senere kan oppskaleres for full karakterisering. Et annet problem med å jobbe i denne skalaen er måleusikkerhet ved innveining. Analysevekten som ble benyttet i oppgaven har en måleusikkerhet på  $\pm 0,2$  mg, noe som er signifikant når typisk innveid vekt for reaktantene var i vektområdet 1-3 mg. Måleusikkerheten må tas med i betraktning når man vurderer om en reaksjon er fullendt eller ikke.

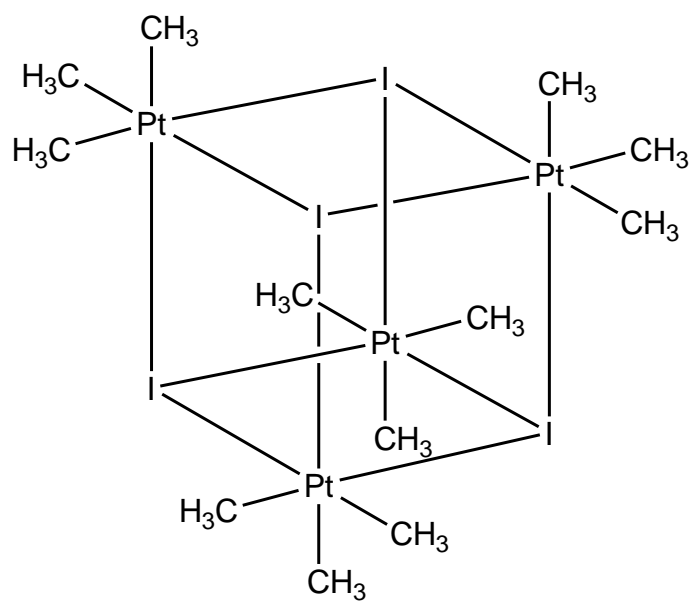
Standardmetoden som ble utviklet for syntesene i denne delen av oppgaven var å løse 0,005-0,01 mmol av ligand og platinaforbindelse i et 1:1 støkiometrisk forhold i ca 0,5 ml deuterert løsemiddel i et NMR-rør. Røret ble deretter varmet til 70-75 °C på et oljebad. Røret ble tatt av varmen jevnlig for opptak av NMR-spekter, og deretter returnert til oljebadet etter ferdig opptak. Opptak av NMR-spekter ble typisk gjort med noen timers mellomrom den første dagen, deretter typisk med 1-3 dagers mellomrom de påfølgende dagene. Forsøkene ble vanligvis avsluttet når det ikke var noen synlige forandringer i NMR-spekteret.



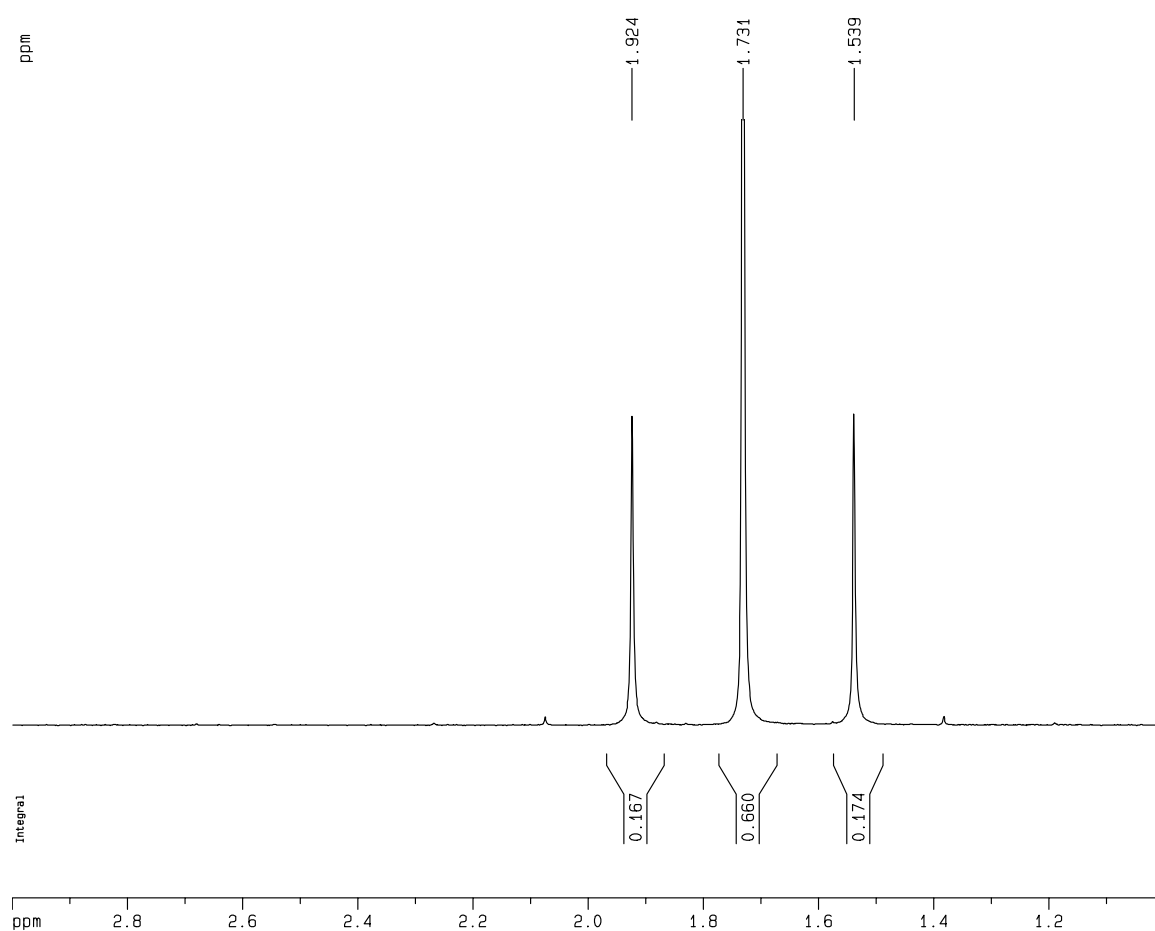
## 2.4 Analyse

Syntesene i denne oppgaven er som sagt kvalitative av natur, og dette la begrensninger på analysemetodene som var tilgjengelige. I praksis er kompleksene kun identifisert ved hjelp av  $^1\text{H}$ -NMR. Det ble gjort flere forsøk på å lage prøver som var konsentrerte nok til å ta opp  $^{13}\text{C}$ -NMR-spekter og dermed også 2D-spekter av kompleksene, men dette lyktes ikke grunnet reaktantenes og kompleksenes løselighet. Med et tilbakeblikk hadde det vært ønskelig med oppskalering og full karakterisering av et par sentrale komplekser i oppgaven, men tiden strakk ikke til på dette punktet.

En av fordelene med å jobbe med platina er imidlertid at man kan hente ut mer informasjon av et  $^1\text{H}$ -NMR-spekter enn "vanlig". Årsaken til dette er at en av isotopene til platina,  $^{195}\text{Pt}$ , er spinnaktiv, og gir derfor kobling til nærliggende protoner. Omkring 34 % av naturlig forekommende platina er  $^{195}\text{Pt}$ . Dette gjør at protoner som kobler til platina får et distinkt mønster med en sentral topp og to såkalte satellitter på hver side som hver har en intensitet på ca 17 % relativt til sentraltoppens intensitet på 66 %. NMR-spekteret til  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  nedenfor illustrerer dette. Grunnet den særegne måten  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  ordner seg i en tetramer<sup>x</sup>  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4$ , er alle protonene i metylgruppene i  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  symmetriske slik at de i praksis er magnetisk ekvivalente. De burde derfor i utgangspunktet kun gitt en enkel singlet i  $^1\text{H}$ -NMR. Koblingen til  $^{195}\text{Pt}$  gir imidlertid to tydelige satellitter med en koblingskonstant på omkring 70 Hz. Konseptet er det samme for kobling til  $^{13}\text{C}$ , men siden naturlig karbon bare inneholder omkring 1 %  $^{13}\text{C}$  er karbonsatellittene vesentlig svakere. I en del av spekterene i oppgaven er løsemiddeltoppene svært dominerende siden kompleksene og reaktantene er forholdsvis tungt løselig, og man kan derfor i flere av de vedlagte spekterene se karbonsatellittene på samme måte som platinasatellittene.

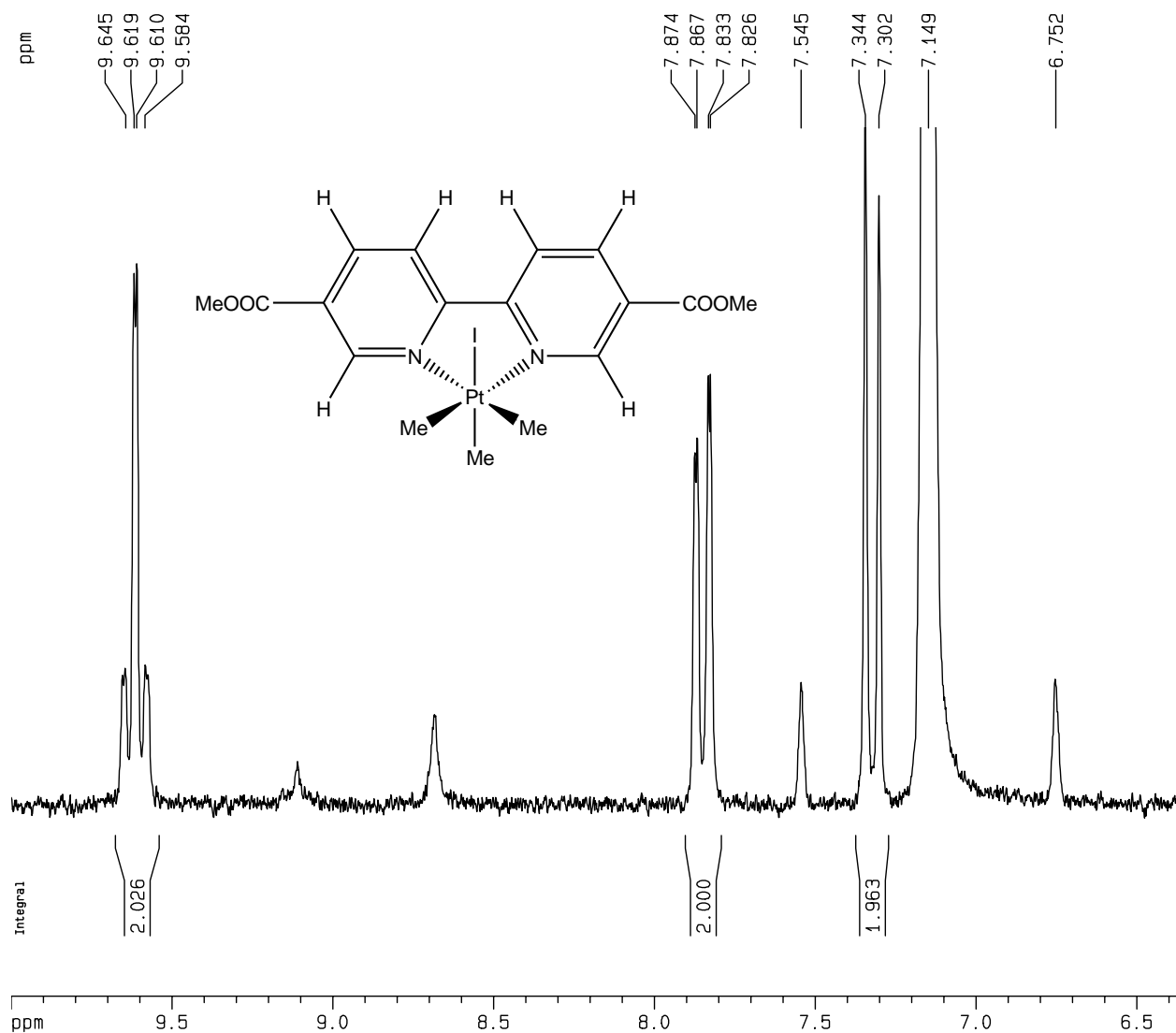


En illustrasjon av et  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  tetramer



Utsnitt av NMR-spekteret til  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  i benzen

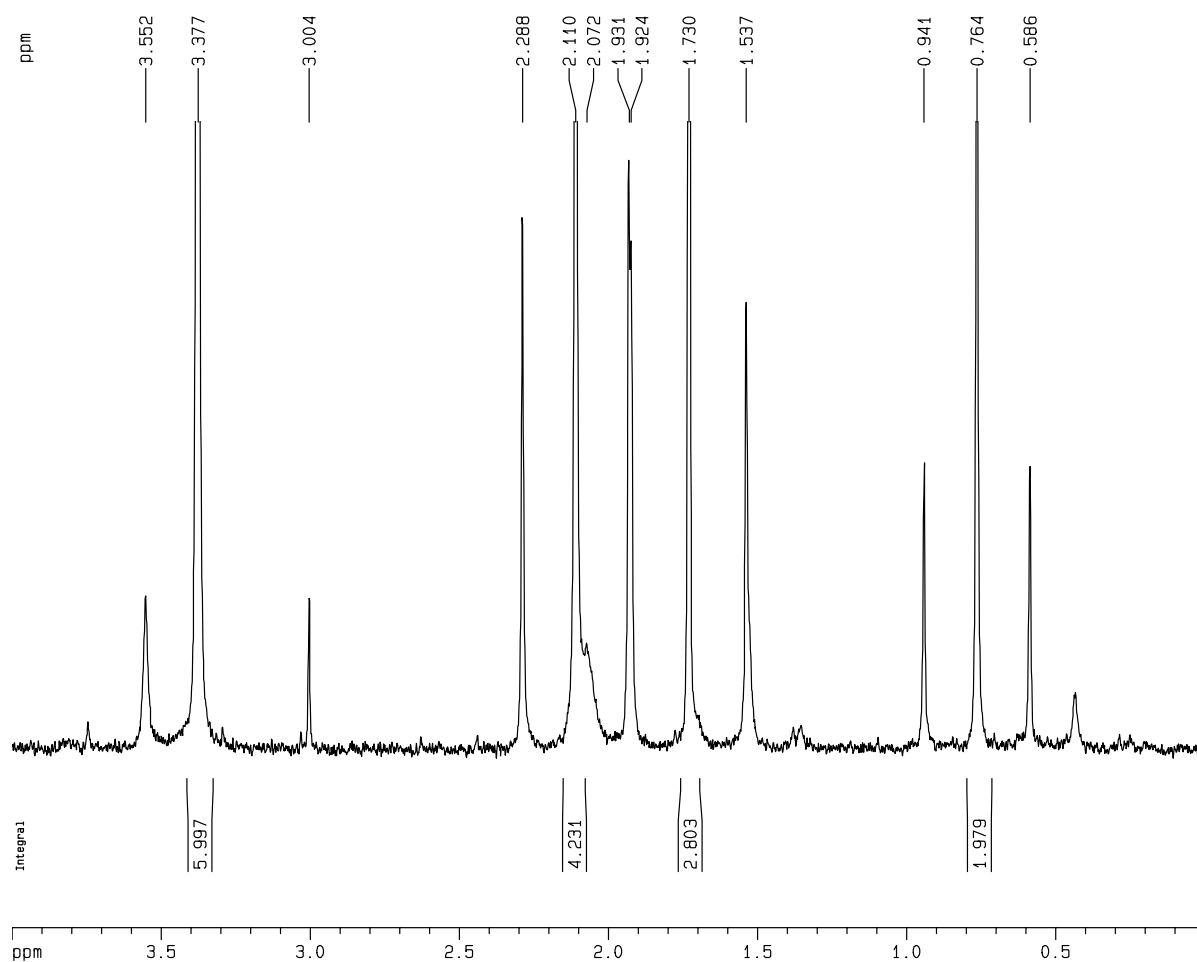
Protoner lenger unna enn i  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  kan også vise kobling til  $^{195}\text{Pt}$ . I kompleksene i oppgaven blir det typisk observert kobling mellom  $^{195}\text{Pt}$  og protonene i 6,6'-posisjonene i bipyridinene og 2,9-posisjonene i fenantrolinene. I de kompleksene der platinakilden er  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  var sågar koblingen mellom nettopp disse protonene og  $^{195}\text{Pt}$  eneste praktiske mulighet for å avgjøre om liganden og platina har koordinert siden  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  naturlig nok ikke er synlig i  $^1\text{H}$ -NMR. Denne koblingen har i kompleksene som ble undersøkt i oppgaven en koblingskonstant omkring 5-15 Hz. Figuren under viser et utsnitt av  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret til  $(5,5'-(\text{COOMe})_2\text{-bpy})\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ , og illustrer et typisk eksempel på en slik kobling til  $^{195}\text{Pt}$ . Signalet fra protonene i 6,6'-posisjon ses som en dublett med platinasatellitter ved 9,61 ppm, protonene i 4,4'-posisjon som en dobbel dublett ved 7,85 ppm og protonene i 3,3'-posisjon som en dublett ved 7,32 ppm. I eksperimenteltdelen av oppgaven er NMR-signalene angitt på følgende måte:  $\delta$  7,32 (d,  $J^{\text{orto}} = 8,3$  Hz, 2H, CH) 7,85 (dd,  $J^{\text{orto}} = 8,3$  Hz,  $J^{\text{meta}} = 1,6$  Hz, 2H, CH) 9,61 (d,  $J^{195\text{Pt}} = 14,0$  Hz,  $J^{\text{meta}} = 1,6$  Hz, 2H, CH). For det utrente øyet kan signalet ved 9,61 ppm se ut som en dobbel triplett, men er altså en dublett med platinasatellitter og metakobling til protonene i 4,4'-posisjon. En interessant detalj som bør påpekes i dette spekteret er de tydelige karbonsatellittene ved 7,54 ppm og 6,75 ppm. Disse stammer fra løsemiddelstoppen til benzen ved 7,15 ppm, og har en koblingskonstant på 158,6 Hz.



Utsnitt av  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret til  $(5,5'-(\text{COOMe})_2\text{-bpy})\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$

Som nevnt i innledningen kan også signalene fra metylgruppene i  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  brukes for å identifisere kompleksene.  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret til  $(5,5'-(\text{COOMe})_2\text{-bpy})\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  under illustrerer også dette. I området 0,5 ppm til 2,5 ppm ligger signalene fra metylgruppene i  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ . Toppene ved 2,11 ppm og 0,76 ppm stammer fra metylgruppene som sitter henholdsvis *trans* til liganden og aksialt på firkantplanet. I tillegg kan signalet fra ureagert  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  identifiseres med et signal ved 1,73 ppm. Toppene har tydelige satellitter med en koblingskonstant rundt 70 Hz. Sammenligning av integralet til toppene ved 2,11 ppm og 0,76 ppm viser tydelig et 2:1 forhold som forventet. Dette 2:1 forholdet kan brukes for å tilordne signalene til enten den aksiale metylgruppen eller metylgruppene *trans* til liganden. Dette mønsteret hvor den aksiale metylgruppen er forskjøvet mot høyere felt (lavere ppm) i forhold

til utgangsstoffet og metylgruppene *trans* til liganden er forskjøvet mot lavere felt (høyere ppm) i forhold til utgangsstoffet er representativt for alle komplekser av denne typen som ble syntetisert i oppgaven.

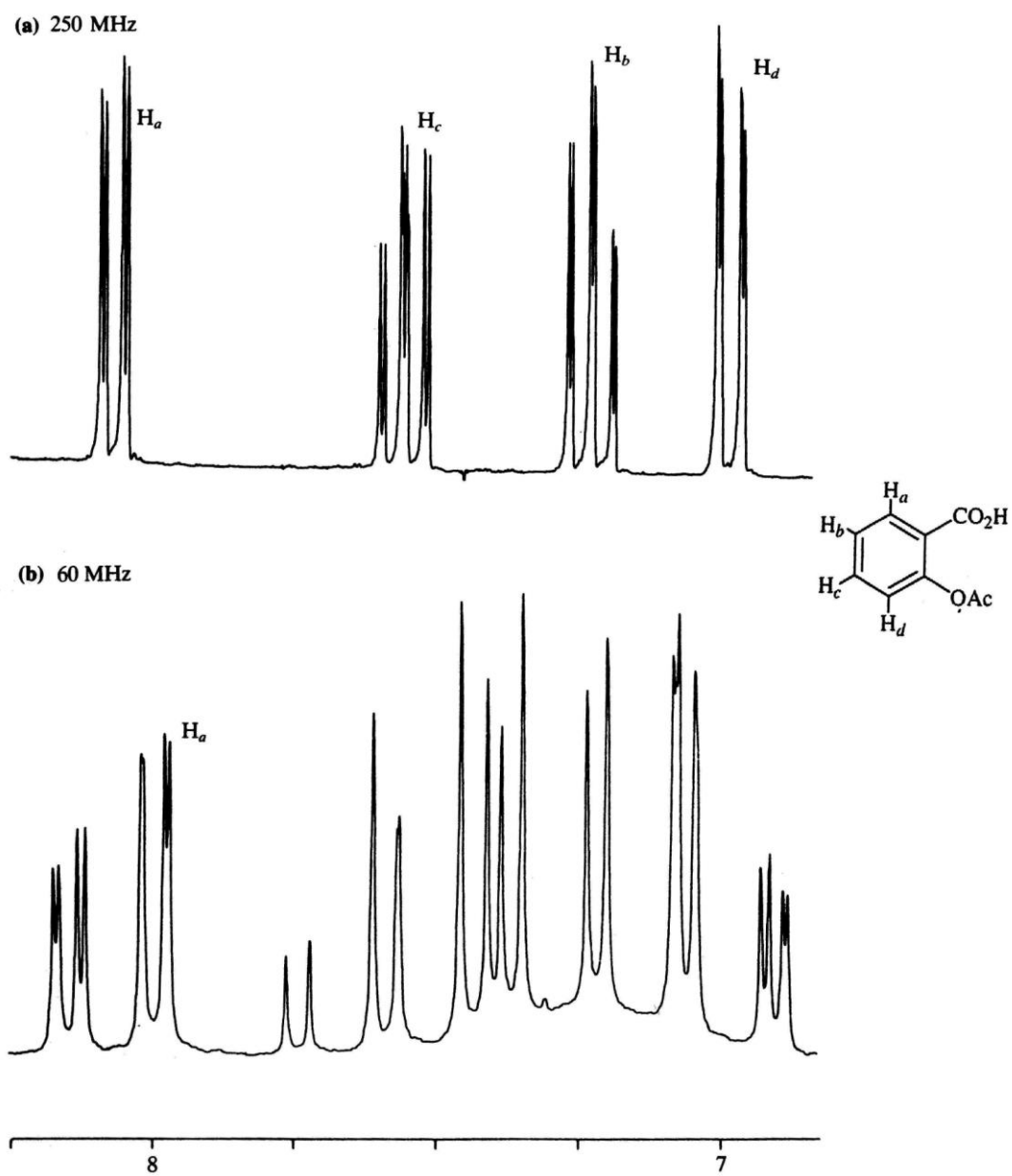


Utsnitt av  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret til  $(5,5'-(\text{COOMe})_2\text{-bpy})\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$

Et fenomen i forbindelse med NMR-analyse som interesserte lesere bør være oppmerksomme på er sammenhengen mellom koblingskonstant, kjemisk skift og feltstyrke i NMR-maskinen. Det kjemiske skiftet til et signal målt i ppm er uavhengig av feltstyrken i maskinen som benyttes. Koblingskonstanten  $J$  målt i Hz er også uavhengig av feltstyrken, men når den måles i ppm er den derimot proporsjonal med feltstyrken.

$$J \text{ målt i Hz} = J \text{ målt i ppm} \times \text{feltstyrke i MHz}$$

Når feltstyrken går opp, går altså koblingskonstanten målt i ppm ned. Intuitivt skulle man tro at dette medførte at det blir vanskeligere tyde spekterene fordi avstanden mellom toppene i en multipllett blir mindre. Dette motveies av det faktum at signalene blir skarpere og tydeligere i en maskin med høyere feltstyrke. Nettoresultatet er at multipllettene samles om signalets kjemiske skift slik at separasjonen mellom signalene blir bedre. Dette er illustrert i figur 1. En hovedregel innen organisk kjemi er altså at høyere felt gir et bedre spekter. Når man jobber med platina og bruker platinasatellitter som en indikasjon på koordinasjon, må man imidlertid være oppmerksom på en egenskap ved platinasatellittene. Grunnet kjemisk anisotropi<sup>xi</sup>, kan koblingen til platina forsvinne når prøven undersøkes i et høyere felt. Platinasatellitter som er godt synlige i et 200 MHz-spekter kan være borte fra et 500 MHz-spekter av den samme prøven. I platinakomplekser kan det med andre ord være en fordel å ta opp spekter på en svakere maskin.



**Figur 1** Sammenligning av spekter i en 60 MHz-maskin og en 250 MHz-maskin<sup>xii</sup>

## 2.5 Resultater og diskusjon

Arbeidet i denne delen av oppgaven ble lagt opp som en kvalitativ undersøkelse av mulige nye Pt(IV)-komplekser. Hovedresultatet av arbeidet bekrefter i stor grad undersøkelsen til Clegg *et al*, og viser at den generelle reaksjonen de observerte også ser ut til å gjelde for substituerte ligander under visse betingelser.

Omfanget av undersøkelsen ble bevisst begrenset med hensyn på antall platinakilder og antall løsemidler i et forsøk på å redusere antallet systemer som skulle undersøkes. Dette ble gjort for å balansere oppgavens tre hoveddeler med hensyn på tidsbruk. Antallet platinakilder ble som nevnt i innledningen begrenset til to,  $K_2PtCl_6$  og  $Pt(CH_3)_3I$ . Antallet løsemidler ble også begrenset til to, benzen og DMSO, og valget av de to løsemidlene skyldes i hovedsak løselighet.

Benzen ble valgt da dette var løsemiddelet Clegg *et al* benyttet da de syntetiserte komplekser av typen  $Pt(CH_3)_3X$ .  $Pt(CH_3)_3I$  løses forholdsvis godt i benzen, og en rekke av ligandene som ble undersøkt hadde også brukbar løselighet. Som en hovedregel ble det observert at de alkylsubstituerte ligandene og de alkylkarboksylatsubstituerte ligandene var tilstrekkelig løselige i benzen for å lage komplekser. Hva angår deutererte løsemidler er også benzen et relativt rimelig løsemiddel sammenlignet med andre mer eksotiske løsemidler. Clegg *et al.* benyttet rett nok nitrobenzen i NMR-undersøkelsene sine, men utførte som nevnt tidligere selve syntesene i benzen. I de innledende eksperimentene tidlig i oppgaven ble deuterert nitrobenzen benyttet for opptak av NMR-spekter for å sammenligne direkte med resultatene til Clegg *et al.* Nitrobenzen er imidlertid vesentlig dyrere enn benzen, og det ville dermed vært uforsvarlig å utføre synteser i nitrobenzen så lenge benzen så ut til å fungere tilfredsstillende, spesielt når antallet synteser i oppgaven tas i betraktning. Med et kritisk tilbakeblikk på oppgaven kan det tenkes at NMR-spekterene til enkelte av kompleksene kunne blitt bedre ved bruk av nitrobenzen, da enkelte av reaktantene hadde tilsynelatende bedre løselighet i nitrobenzen enn i benzen.

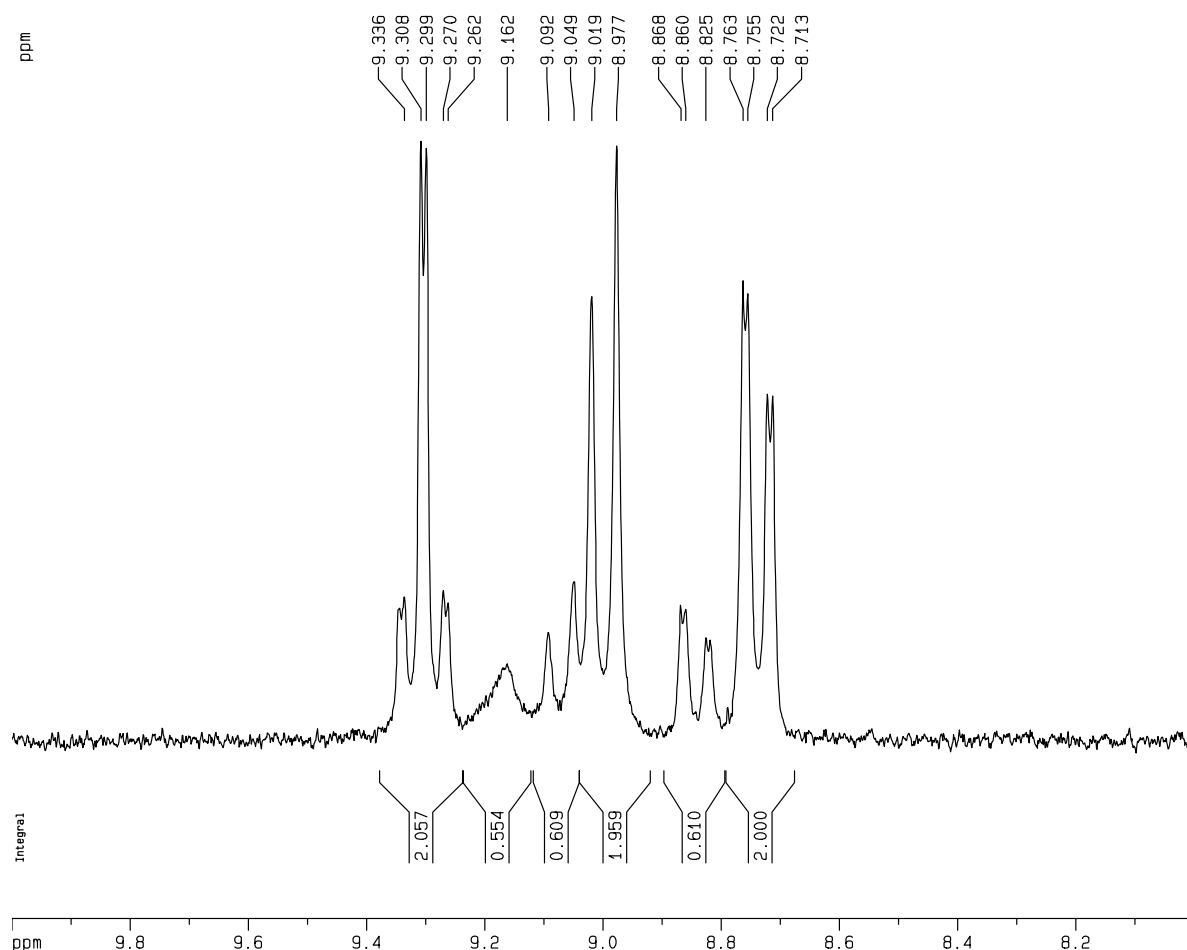


For de karboksylsyresubstituerte ligandene var imidlertid observasjonen at de tilsynelatende er uløselige i benzen, og det var derfor nødvendig med et annet mer polart løsemiddel for disse ligandene. Det samme gjelder for  $K_2PtCl_6$  som også er uløselig eller lite løselig i benzen, antageligvis på grunn av benzens relativt dårlige evne til å solvatisere ioner. Valget av det andre løsemiddelet falt på DMSO av to hovedårsaker. DMSO er et aprotisk polart løsemiddel, og erfaringen i gruppen er at karboksylsyresubstituerte ligander stort sett er løselige i dette løsemiddelet. Det viste seg at også  $K_2PtCl_6$  er tilstrekkelig løselig i DMSO til å lage komplekser. Den andre årsaken er relatert til MOF-syntese. DMF er et forholdsvis vanlig løsemiddel i flere MOF-systemer, men deuterert DMF regnes ofte blant de mer eksotiske løsemidlene i NMR-sammenheng. DMF og DMSO har som kjent mange lignende kjemiske og fysiske egenskaper og kan i visse sammenhenger brukes om hverandre. Begge er aprotiske polare løsemidler med dipolmoment på 3,86 D (debye) og 3,96 D for henholdsvis DMF og DMSO. Evnen til å solvatisere både de karboksylsyresubstituerte ligandene og  $K_2PtCl_6$  ble funnet sammenlignbare for DMF og DMSO. Det ble utført eksperimenter innledningsvis der det samme komplekset ble forsøkt syntetisert parallelt i deuterert DMSO og ordinær DMF. Resultatet fra syntesene ble sammenlignet etter at produktet av DMF-syntesen ble analysert i deuterert DMSO etter fjerning av DMF. Produktene var tilsynelatende identiske, og det ble derfor jobbet videre i oppgaven under den antagelse at erfaringene fra DMSO-syntesene i denne delen av oppgaven i hovedtrekk kunne overføres direkte til i MOF-delen av oppgaven, der det var ønskelig å forsøke å danne kompleksene *in situ* i MOF-syntesene i DMF.

Kort oppsummert var det to ulike systemer som ble funnet mest vellykkede. Det ene systemet var  $Pt(CH_3)_3I$  løst i benzen med en metylsubstituert eller en metylkarboksylatsubstituert ligand. Det andre systemet var  $K_2PtCl_6$  løst i DMSO med en karboksylsyresubstituert ligand.

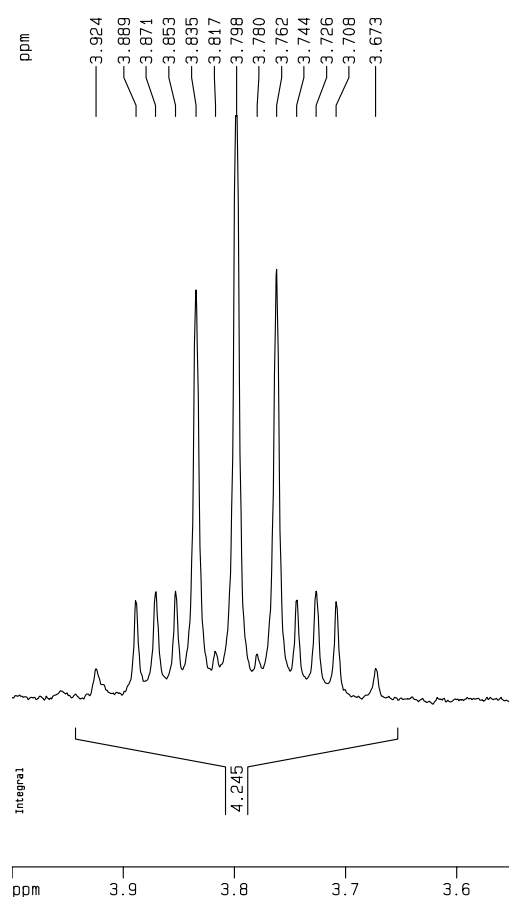
Det lyktes å lage 18 Pt(IV)-komplekser i løpet av denne delen av oppgaven, og de spektroskopiske detaljene til de forskjellige kompleksene er beskrevet under eksperimentelt. Det er imidlertid et generelt uventet funn som bør bemerkes.

NMR-spekterene til flere av kompleksene av karboksylsyresubstituert ligander i DMSO indikerer at det blir dannet enten to ulike komplekser eller konformerer i syntesen. Dette ble først observert for komplekser med  $K_2PtCl_6$  som platinakilde. I syntesene med  $K_2PtCl_6$  dannes det to ekvivalenter av KCl når platina koordinerer til liganden, og det ble spekulert i om dette kunne forklare fenomenet. Da det samme ble observert i et senere eksperiment med  $Pt(CH_3)_3I$  ble denne hypotesen forkastet, og spørsmålet om årsak og forskjellen på kompleksene /konformerene er så langt ikke besvart. Nedenfor er et utsnitt av NMR-spekteret til  $(5,5'-(COOH)_2-bpy)Pt(CH_3)_3I$  hvor fenomenet illustreres. Det ses her to sett med signaler med et innbyrdes forhold på 1:0,3 som er tilsynelatende identiske i utseende, men forskjøvet i forhold til hverandre med hensyn på kjemisk skift.

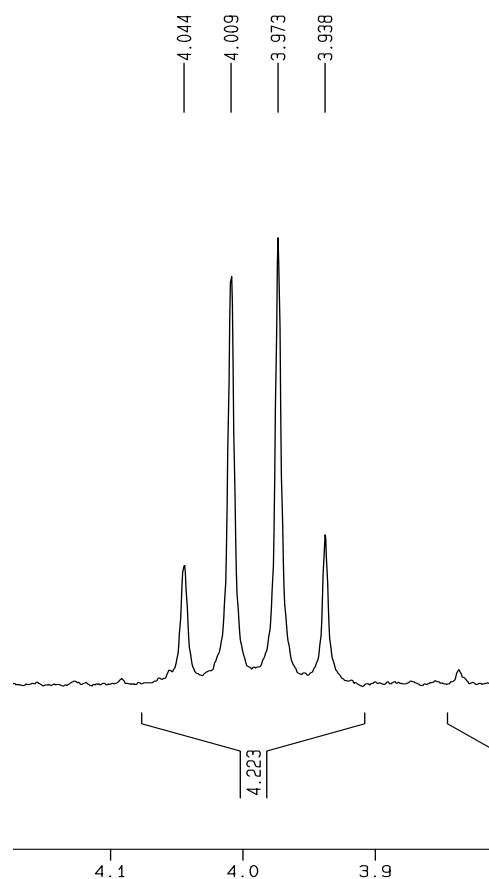


Utsnitt av NMR-spekteret til  $(5,5'-(COOH)_2-bpy)Pt(CH_3)_3I$

Et annet uventet funn som er interessant fra et NMR-perspektiv er spekteret til 3,8-(COOEt)-4,7-(OH)-fen. Signalet fra metylengruppen i etylsubstituenten viser ikke et kvartettsignal slik man skulle forvente av en gruppe som kobler til en metylgruppe. Derimot vises en multiplett som i følge teorien skal bestå av to doble kvartetter som til sammen skal gi 16 topper. Av disse kan 13 topper tydelig skilles fra hverandre (se vedlegg fen 7c og figur under). Fenomenet oppstår fordi de to hydrogenene i metylengruppen er diastereotop, altså ikke magnetisk ekvivalente, slik at det dannes et såkalt ABX-koblingsmønster. Hvert hydrogen kobler med andre ord ikke bare til metylgruppen, men også til det geminale hydrogenatomet. Siden det er to hydrogenatomer som begge kobler på denne måten gir dette to doble kvartetter. Til sammenligning viser NMR-spekteret til 3,8-(COOEt)-4,7-(Cl)-fen den forventede kvartetten.

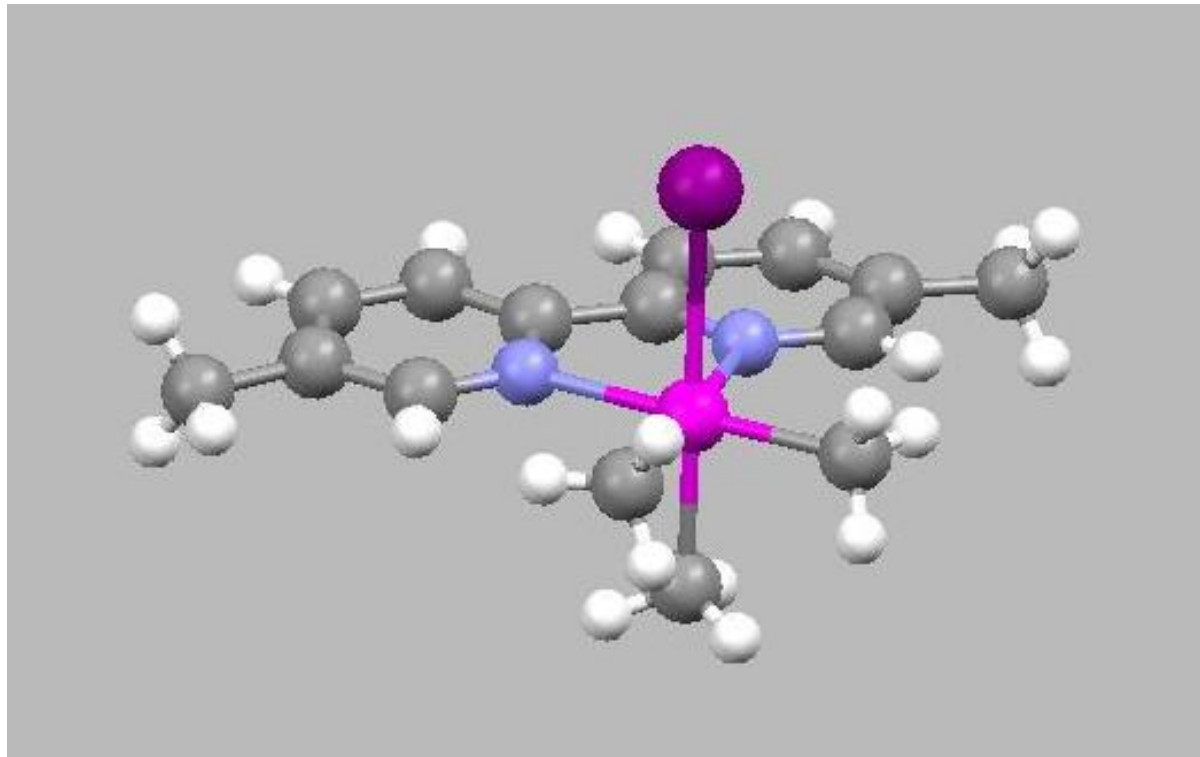


3,8-(COOEt)-4,7-(OH)-fen



3,8-(COOEt)-4,7-(Cl)-fen

Mot slutten av arbeidet med oppgaven lyktes det å fremstille krystaller av (5,5'-(Me)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I som i tillegg var av slik kvalitet at de kunne analyseres med enkrystall-XRD. Krystallstrukturen underbygger NMR-dataene til dette komplekset med hensyn på orientering av metylgruppene i Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I, og underbygger også antagelsen om at denne typen orientering av metylgruppene gjelder generelt for kompleksene som ble undersøkt i oppgaven. Krystalldata og strukturaffinering er angitt i tabell 1, og utvalgte bindingslengder og vinkler er gjengitt i tabell 2. Dataene i disse tabellene er bevisst gjengitt på engelsk da oversettelse til norsk virket uhensiktsmessig. Som det kommer frem av vinklene i tabell 2 er firkantplanet til platina litt forvrent i strukturen med en vinkel mellom N-Pt-C på omkring 99°. Denne forvrengningen skyldes antageligvis steriske interaksjoner. Den aksiale metylgruppen og jod står derimot tilnærmet perfekt perpendikulært på firkantplanet og ser ikke ut til å bli påvirket av forvrengningen i firkantplanet. Bindingslengdene til platina er innenfor det som kan forventes, men det er verdt å merke at den aksiale metylgruppen har litt lenger binding til platina enn de to andre metylgruppene. Dette understøttes av det faktum at jod regnes for å ha en større *trans*-effekt enn (bi)pyridin, som igjen betyr at en metylgruppe *trans* til jod skal ha en lenger binding enn en metylgruppe *trans* til (bi)pyridin.



Den asymmetriske enheten til (5,5'-(Me)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I

**Tabell 1 Krystalldata og strukturaffinering for (5,5'-(Me)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I**

Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> I <sub>1</sub> N <sub>2</sub> Pt <sub>1</sub>
Formula weight	551.32
Temperature (K)	293(2)
Wavelength(Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	
a (Å)	15.354(3)
b (Å)	12.394(2)
c (Å)	9.0627(18)
β (deg)	106.222(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1655.8(6)
Z	8
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	2.212
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	10.328
F(000)	1024
Crystal size (mm)	0.4x0.4x0.1
Theta range for data collection (deg)	2.15 to 28.95
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 12
Reflections gathered/unique	18721 / 4094 [R(int) = 0.0482]
Data / restraints / parameters	4094/172/0
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0743
R indices (all data)	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0780
Largest diff. peak and hole	0.817 and -2.143 e Å <sup>-3</sup>

**Tabell 2 Utvalgte bindingslengder og vinkler for (5,5'-(Me)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I**

Pt(1)-C(14)	2.045(5)	Pt(1)-N(2)	2.160(4)
Pt(1)-C(13)	2.055(5)	Pt(1)-N(1)	2.175(4)
Pt(1)-C(15)	2.092(5)	Pt(1)-I(1)	2.7755(5)
C(14)-Pt(1)-C(13)	85.8(2)	C(14)-Pt(1)-I(1)	91.72(16)
C(14)-Pt(1)-C(15)	88.3(2)	C(13)-Pt(1)-I(1)	92.07(16)
C(13)-Pt(1)-C(15)	87.9(2)	C(15)-Pt(1)-I(1)	179.94(17)
C(14)-Pt(1)-N(2)	99.02(19)	N(2)-Pt(1)-I(1)	88.65(10)
C(13)-Pt(1)-N(2)	175.08(17)	N(1)-Pt(1)-I(1)	89.55(11)
C(15)-Pt(1)-N(2)	91.41(19)	C(10)-N(2)-Pt(1)	124.9(3)
C(14)-Pt(1)-N(1)	175.34(19)	C(6)-N(2)-Pt(1)	115.6(3)
C(13)-Pt(1)-N(1)	98.62(18)	C(1)-N(1)-Pt(1)	125.0(3)
C(15)-Pt(1)-N(1)	90.43(18)	C(5)-N(1)-Pt(1)	114.7(3)
N(2)-Pt(1)-N(1)	76.52(16)		

## 2.6 Eksperimentelt

I NMR-dataene under er det brukt punktum som desimalskillete som på engelsk i stedet for komma slik det skal være på norsk. Dette er gjort for å lette lesbarheten.

### Bipyridiner

#### Syntese av (5,5'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,3 mg (0,005 mmol) 5,5'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy og 1,9 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter tatt opp etter 2 dager viser at all ligand er forbrukt. Det viser også at det har dannet seg to litt forskjellige komplekser eller konformerer i forholdet 1:0,3. Dette forholdet var uendret etter 3 dager. Signalene fra kompleksene er identiske i form, men ligger noe forskjøvet i forhold til hverandre. Det tilsynelatende dominante komplekset eller konformerer blir referert til som kompleks **1**. Signalet ved δ 9,16 i kompleks **2** er kun synlig som en bred multipllett, men det antas at signalene er et speilbilde av signalet fra kompleks **1** ved δ 9,30. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 1a-1c (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), kompleks **1** δ 0.61 (s, J<sup>195</sup>Pt = 72.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.73 (dd, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.8 Hz, 2H, CH), 8.99 (d, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, 2H, CH), 9.30 (d, J<sup>195</sup>Pt = 14.8 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.8 Hz, 2H, CH), kompleks **2** δ 0.61 (s, J<sup>195</sup>Pt = 72.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.84 (dd, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.8 Hz, 2H, CH), 9.07 (d, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, 2H, CH), 9.16 (d, J<sup>195</sup>Pt = 14.8 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.8 Hz, 2H, CH).

#### Syntese av (5,5'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy)PtCl<sub>4</sub>-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,3 mg (0,005 mmol) 5,5'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy og 2,6 mg (0,005 mmol) K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter tatt opp etter 24 timer viste en 50/50 blanding av det ønskede komplekset og ureagert ligand. Alle spor etter ligand var borte på NMR-spekteret tatt opp etter 5 dager. Et sett med uventede signaler dukket opp i løpet av det første forsøket. Eksperimentet ble derfor gjentatt vesentlig konsentrert for å ta opp et <sup>13</sup>C og et 2D-spekter for å forsøke å identifisere disse signalene. Det lyktes ikke å løse nok av komplekset til å ta opp <sup>13</sup>C-spekter, men da forholdet i integralene til de ukjente signalene og komplekset var ulikt i de to eksperimentene, ble det antatt at de ukjente signalene stammet fra et ukjent biprodukt eller en ukjent forurensning. Et

av de ukjente signalene ser ut til å ha platinasatellitter, men dette kan ikke avgjøres med sikkerhet.  $^1\text{H}$  NMR vedlegg bipy 2a-2b (DMSO- $d_6$ , 200 MHz),  $\delta$  9.00 (dd,  $J^{\text{orto}} = 8.2$  Hz,  $J^{\text{meta}} = 1.8$  Hz, 2H, CH), 9.22 (d,  $J^{\text{orto}} = 8.2$  Hz, 2H, CH), 9.90 (d,  $J^{195}\text{Pt} = 26.0$  Hz,  $J^{\text{meta}} = 1.8$  Hz, 2H, CH), ukjent produkt  $\delta$  8.79 (s,  $J^{195}\text{Pt} = 18.0$  Hz, 3H), 10.10 (s, 1H).

Forsøk	Innveid 5,5'-(COOH) $_2$ -bpy	Innveid K $_2$ PtCl $_6$	Løsemiddel
1	1,3 mg	1,9 mg	DMSO- $d_6$
2	24,5 mg	48,5 mg	DMSO- $d_6$

### Syntese av (5,5'-(COOCH $_3$ ) $_2$ -bpy)Pt(CH $_3$ ) $_3$ I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,4 mg (0,005 mmol) 5,5'-(COOMe) $_2$ -bpy og 1,9 mg (0,005 mmol) Pt(CH $_3$ ) $_3$ I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C $_6$ D $_6$  ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at det ønskede komplekset var dannet etter 24 timer.  $^1\text{H}$  NMR vedlegg bipy 3a-3c (C $_6$ D $_6$ , 200 MHz),  $\delta$  0.76 (s,  $J^{195}\text{Pt} = 70.0$  Hz, 3H, CH $_3$ ), 2.09 (s,  $J^{195}\text{Pt} = 71.4$  Hz, 6H, CH $_3$ ), 3.38 (s, 6H, CH $_3$ ), 7.32 (d,  $J^{\text{orto}} = 8.3$  Hz, 2H, CH), 7.85 (dd,  $J^{\text{orto}} = 8.3$  Hz,  $J^{\text{meta}} = 1.6$  Hz, 2H, CH), 9.61 (d,  $J^{195}\text{Pt} = 14.0$  Hz,  $J^{\text{meta}} = 1.6$  Hz, 2H, CH).

### Forsøk på syntese av (5,5'-(COOCH $_3$ ) $_2$ -bpy)PtCl $_4$ -kompleks

Komplekset ble forsøkt syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 2,7 mg (0,01 mmol) 5,5'-(COOMe) $_2$ -bpy og 4,8 mg (0,01 mmol) K $_2$ PtCl $_6$  ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C $_6$ D $_6$  ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at ingen tegn til det ønskede komplekset etter 24 timer. Årsaken antas å være den dårlige løseligheten til K $_2$ PtCl $_6$  i benzen.

### Forsøk på syntese av (5,5'-(CN) $_2$ -bpy)Pt(CH $_3$ ) $_3$ I-kompleks

Komplekset ble forsøkt syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese uten hell. Ingen av syntesene som ble utført indikerte at det ønskede komplekset ble dannet. Det bør påpekes at begge reaktantene var godt løselige i både benzen og kloroform.

Forsøk	Innveid 5,5'-(CN) $_2$ -bpy	Innveid Pt(CH $_3$ ) $_3$ I	Løsemiddel
1	1,0 mg	1,9 mg	C $_6$ D $_6$
2	1,0 mg	1,9 mg	C $_6$ D $_6$
3	1,1 mg	2,0 mg	CDCl $_3$

### Syntese av (5,5'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,2 mg (0,006 mmol) 5,5'-(Me)<sub>2</sub>-bpy og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 75 °C. NMR-spekter tatt opp etter 24 timer viste at det ønskede komplekset var blitt dannet, men det viste imidlertid også det fremdeles var en del ureagert ligand tilstede i et tilsynelatende 2:1 forhold. Forholdet var uendret etter 2 dager. Spekteret viste også at all Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I var forbrukt, og det ble derfor tilsatt 1,1 mg Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I for å forsøke å drive reaksjonen mot produktsiden. NMR-spekter tatt opp etter 3 dager viste ingen spor etter ureagert ligand, men signal-til-støy-forholdet i dette spekteret er svært dårlig og indikerer at komplekset er svært dårlig løselig i løsemiddelet. Dette understøttes av det faktum at det ble felt ut krystaller av dette komplekset i løpet av noen dager som kunne undersøkes med XRD. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 4a-4b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.89 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.68 (dd, J<sup>orto</sup> = 8.2 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 7.28 (d, J<sup>orto</sup> = 8.2 Hz, 2H, CH), 8.65 (d, J<sup>195</sup>Pt = 14.0 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH).

Forsøk	Innveid 5,5'-(Me) <sub>2</sub> -bpy	Innveid Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I	Løsemiddel
1	1,2 mg	2,0 mg	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
2	1,5 mg	3,0 mg	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>

### Syntese av (4,4'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,5 mg (0,006 mmol) 4,4'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy og 2,2 mg (0,006 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 75 °C. NMR-spekter tatt opp etter 5 timer viser at all ligand er forbrukt. Det viser også at det har dannet seg to litt forskjellige komplekser eller konformerer i forholdet 1:0,2. Dette forholdet var uendret etter 2 dager. Signalene fra kompleksene er identiske i form, men ligger noe forskjøvet i forhold til hverandre. Det tilsynelatende dominante komplekset eller konformerer blir referert til som kompleks **1**. Enkelte av signalene overlapper, og gjør tilordningen av signaler noe usikker. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 5a-5c (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), kompleks **1** δ 0.56 (s, J<sup>195</sup>Pt = 72.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.22 (d, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, 2H, CH), 9.12 (s, 2H, CH), 9.13 (d, J<sup>195</sup>Pt = 14.0 Hz, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, 2H, CH), kompleks **2** δ 0.59 (s, J<sup>195</sup>Pt = 72.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.30 (d, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, 2H, CH), 9.15 (s, 2H, CH), 9.19 (d, J<sup>195</sup>Pt = 14.0 Hz, J<sup>orto</sup> = 8.4 Hz, 2H, CH).



### Syntese av (4,4'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy)PtCl<sub>4</sub>-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,2 mg (0,005 mmol) 4,4'-(COOH)<sub>2</sub>-bpy og 2,4 mg (0,005 mmol) K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter tatt opp etter 24 timer viste en tydelig kompleksdannelse. Det viste også at det var betydelige mengder ureagert ligand tilstede i reaksjonen og ligand og kompleks hadde på dette tidspunktet et innbyrdes forhold på 2:1,2. Etter hvert som reaksjonen fikk stå dukket det opp et nytt sett med signaler, og disse ble tolket slik at det blir dannet to litt ulike komplekser eller konformerer. Det dominante komplekset blir referert til som kompleks **1**. Etter 8 dager var forholdet mellom kompleks **1**, **2** og ureagert ligand endret til 0,6:0,4:0,1. Forsøket ble repetert med tilsvarende resultat. Det ble også observert et bunnfall i NMR-røret som ble dannet i løpet av syntesen. Siden signal-til-støy-forholdet ble tydelig dårligere jo lenger syntesen fikk stå, kan dette indikere at ett eller begge kompleksene felles ut som resultat av kompleksenes dårligere løselighet enn reaktantene. Signalene fra protonene i 6,6-posisjonene i de to kompleksene antas å ha tilnærmet perfekt overlapp. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 6a-6b (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz), kompleks **1** δ 8.52 (dd, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 9.46 (d, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 9.68 (d, J<sup>195</sup>Pt = 25.8 Hz, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, 2H, CH), kompleks **2** δ 8.22 (dd, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 9.02 (d, J<sup>meta</sup> = 1.6 Hz, 2H, CH), 9.68 (d, J<sup>195</sup>Pt = 25.8 Hz, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, 2H, CH).

Forsøk	Innveid 4,4'-(COOH) <sub>2</sub> -bpy	Innveid K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Løsemiddel
1	1,2 mg	2,4 mg	DMSO-d <sub>6</sub>
2	1,3 mg	2,5 mg	DMSO-d <sub>6</sub>

### Forsøk på syntese av (4,4'-(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bpy)PtCl<sub>4</sub>-kompleks

Komplekset ble forsøkt syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,3 mg (0,005 mmol) 4,4'-(COOMe)<sub>2</sub>-bpy og 2,6 mg (0,005 mmol) K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at ingen tegn til det ønskede komplekset etter 24 timer. Årsaken antas å være den dårlige løseligheten til K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> i benzen.

### Syntese av (4,4'-(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,3 mg (0,005 mmol) 4,4'-(COOMe)<sub>2</sub>-bpy og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at det ønskede komplekset var dannet etter 2 dager. På enkelte av spekterene kan det observeres den svake parakoblingen mellom protonene i 6,6-posisjon og 3,3-posisjon ved henholdsvis 8,67 og 8,01 ppm med en koblingskonstant på omkring 0,8 Hz. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 7a-7b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.77 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.22 (dd, J<sup>orto</sup> = 5.8 Hz, J<sup>meta</sup> = 1.4 Hz, 2H, CH), 8.01 (d, J<sup>meta</sup> = 1.4 Hz, 2H, CH), 8.67 (d, J<sup>195</sup>Pt = 19.4 Hz, J<sup>orto</sup> = 5.8 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (4,4'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,2 mg (0,006 mmol) 5,5'-(Me)<sub>2</sub>-bpy og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 75 °C. NMR-spekter tatt opp etter 24 timer viste at det ønskede komplekset var blitt dannet. Når prøven ble avkjølt fra syntesetemperaturen felte det nesten umiddelbart ut små krystaller. Dette kombinert med at signal-til-støy-forholdet på NMR-spekteret er forholdsvis dårlig, indikerer at komplekset har dårlig løselighet. Krystallene som felte ut var ikke store nok for enkrySTALL XRD. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 8a-8b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.86 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.29 (d, J<sup>orto</sup> = 5.6 Hz, 2H, CH), 7.40 (s, 2H, CH), 8.51 (d, J<sup>195</sup>Pt = 19.8 Hz, J<sup>orto</sup> = 5.6 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (4,4'-5,5'-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,1 mg (0,005 mmol) 4,4'-5,5'-(Me)<sub>4</sub>-bpy og 1,9 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste spor etter det ønskede komplekset etter 20 timer. Selv etter 8 dager ved 70 °C er det kun spor etter komplekset. Det ble imidlertid utfelt et bunnfall i løpet av syntesen. Det var også tydelig at signal-til-støy-forholdet ble dårligere jo lenger reaksjonen fikk stå, og dette kan indikere at komplekset har en svært dårlig løselighet og feller ut etter hvert som det dannes. Denne understøttes av at alle spor etter ureagert Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I er borte etter 20 timer, noe som indikerer at reaksjonen er fullendt på kortere tid enn 20 timer. Signalet fra protonene i 3,3-posisjon er delvis skjult av løsemiddeltoppen ved 7,15 ppm, og er kun synlig som en skulder oppfelt i forhold til denne. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 9a-9b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.99 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.05 (s, 2H, CH), 8.62 (s, J<sup>195</sup>Pt = 13.8 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (4,4'-6,6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-bpy)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,1 mg (0,005 mmol) 4,4'-6,6'-(Me)<sub>4</sub>-bpy og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste spor etter det ønskede komplekset etter 20 timer. Etter 4 dager var det fremdeles en betydelig mengde ureagerte reaktanter, men spor etter reaktantene var borte da prøven ble undersøkt etter 11 dager. Det bør påpekes at signalet fra den ene metylgruppen ved 1,73 ppm overlapper med signalet fra ureagert Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I, noe som gir signalet et litt større integral enn forventet. <sup>1</sup>H NMR vedlegg bipy 10a-10b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.60 (s, J<sup>195</sup>Pt = 68.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, J<sup>195</sup>Pt = 73.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.24 (s, 2H, CH), 6.92 (s, 2H, CH).

## Fenantroliner

### Forsøk på syntese av (fen)PtCl<sub>4</sub>-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,0 mg (0,005 mmol) fenantrolin og 2,5 mg (0,005 mmol) K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. Komplekset ble forsøkt syntetisert i benzen, men dette lyktes ikke, antageligvis grunnet den dårlige løseligheten til K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> i benzen. NMR-spekteret av forsøket i DMSO viser tydelig at det blir dannet minst et kompleks med platina, men spekteret er for komplisert til å tilordne signalene med noen grad av sikkerhet. Se vedlegg fen 1a og fen 1b som viser NMR-spekteret til henholdsvis liganden og komplekset etter 8 dager ved 70 °C.

Forsøk	Innveid fen	Innveid K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Løsemiddel
1	1,0 mg	2,5 mg	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
2	1,0 mg	2,5 mg	DMSO-d <sub>6</sub>

### Syntese av (4,7-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,1 mg (0,005 mmol) 4,7-(Me)<sub>2</sub>-fen og 1,9 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter av løsningen tatt rett tilsetning av benzen viser at det ønskede komplekset dannes nesten umiddelbart ved romtemperatur. Det ble dannet bunnfall i NMR-røret etter svært kort tid, og dette kombinert med det faktum at NMR-spekter av løsningen fra 2 timer og utover har svært dårlig støy til signal ratio indikerer at produktet felles ut kjapt etter hvert som det blir dannet. De vedlagte NMR-spekterene viser derfor en blanding av liganden og komplekset i et forhold 2:0,6. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 2a-2c (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.94 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.59 (d, J<sup>orto</sup> = 5.2 Hz, 2H, CH), 7.21 (s, 2H, CH), 8.85 (d, J<sup>195</sup>Pt = 19.4 Hz, J<sup>orto</sup> = 5.2 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (4,7-(COOH)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble forsøkt syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere. 1,3 mg (0,005 mmol) 4,7-(COOH)<sub>2</sub>-fen og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter tatt opp etter 24 timer viste at all ligand var forbrukt. Det så imidlertid ut til at det var blitt dannet to litt ulike komplekser eller konformerer. Det tilsynelatende dominante komplekset eller konformeren blir referert til som kompleks **1**. Mengdeforholdet ser ut til å være uendret selv etter 6 dager ved 70 °C. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 3a-3c (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), kompleks **1** δ 0.61 (s, J<sup>195</sup>Pt = 73.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.53 (d, J<sup>orto</sup> = 5.2 Hz, 2H, CH), 9.02 (s, 2H, CH), 9.51 (d, J<sup>195</sup>Pt = 20.0 Hz, J<sup>orto</sup> = 5.2 Hz, 2H, CH), kompleks **2** δ 0.59 (s, J<sup>195</sup>Pt = 73.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.59 (d, J<sup>orto</sup> = 5.2 Hz, 2H, CH), 9.03 (s, 2H, CH), 9.47 (d, J<sup>195</sup>Pt = 20.0 Hz, J<sup>orto</sup> = 5.2 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (4,7-(COOH)<sub>2</sub>-fen)PtCl<sub>4</sub>-kompleks

Komplekset ble forsøkt syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere. 1,4 mg (0,005 mmol) 4,7-(COOH)<sub>2</sub>-fen og 2,6 mg (0,005 mmol) K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter tatt opp etter 24 timer viste at det ble dannet et kompleks, men at det fremdeles var en del ligand tilstede. Forholdet mellom kompleks og ligand var på dette tidspunktet 2:1,2. Det ser også ut til at det blir dannet to litt ulike komplekser eller konformerer med et innbyrdes forhold på 1,8:0,2. Dette forholdet var etter 6 dager endret til 1:1 og etter 16 dager til 0,4:2. Dette kan indikere at det ene komplekset eller konformeren er mer termodynamisk stabil enn den andre. Komplekset som var dominant innledningsvis refereres til som kompleks **1**. Vedlegg 4a og 4b illustrerer forholdet etter 6 dager, vedlegg 4c illustrerer situasjonen etter 24 timer og vedlegg 4d illustrerer situasjonen etter 16 dager. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 4a-4c (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), kompleks **1** δ 8.82 (d, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, 2H, CH), 9.15 (s, 2H, CH), 9.96 (d, J<sup>195</sup>Pt = 28.0 Hz, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, 2H, CH), kompleks **2** δ 8.54 (d, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, 2H, CH), 8.99 (s, 2H, CH), 9.88 (d, J<sup>195</sup>Pt = 28.0 Hz, J<sup>orto</sup> = 6.0 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (2,9-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,1 (0,005 mmol) mg 2,9-(Me)<sub>2</sub>-fen og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekteret tatt opp etter 24 timer viste en blanding av komplekset og ureagert ligand i forholdet 3:1. Etter 3 dager var alle spor etter liganden borte. Det er to ting ved NMR-spekteret som bør påpekes. Dublettsignalet fra protonene i 3,8-posisjon ved  $\delta$  7,16 er delvis skjult av løsemiddelstoppen ved  $\delta$  7,15, og ser tilsynelatende ut som en singlett på skulderen til løsemiddelstoppen. Dublettsignalet fra protonene i 2,9-posisjon ved  $\delta$  6,55 er litt uvanlig da dublettene har fått tydelige platinasatellitter. Disse satellittene er i disse kompleksene vanligvis forbeholdt protoner i *orto*-posisjon i forhold til nitrogenet platina er koordinert til, men er tydelige i dette tilfellet i protonene i *meta*-posisjon i forhold til nitrogenatomet. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 5a-5b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz),  $\delta$  0.35 (s, J<sup>195</sup>Pt = 68.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, J<sup>195</sup>Pt = 74.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.56 (d, J<sup>195</sup>Pt = 3.4 Hz, J<sup>orto</sup> = 8.2 Hz, 2H, CH), 6.95 (s, 2H, CH), 7.16 (d, J<sup>orto</sup> = 8.2 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (3,4,7,8-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,2 mg (0,005 mmol) 3,4,7,8-(Me)<sub>4</sub>-fen og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR-spekter som ble tatt opp umiddelbart etter tilsetting av løsemiddel indikerer at det ønskede komplekset dannes svært fort. NMR-spekter tatt opp etter to dager viser at all liganden er forbrukt, men har et svært dårlig signal-til-støy-forhold. Det ble observert utfelling av bunnfall i løpet av syntesen, og dette kombinert med det dårlige spekteret indikerer at komplekset har dårlig løselighet og felles ut etter hvert som det dannes. Liganden og komplekset har et overlappende protonsignal ved 8,96 ppm som vanskeliggjør tolkingen av spekteret noe. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 6a-6b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz),  $\delta$  1.04 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.38 (s, 2H, CH), 8.96 (s, J<sup>195</sup>Pt = 14.2 Hz, 2H, CH).

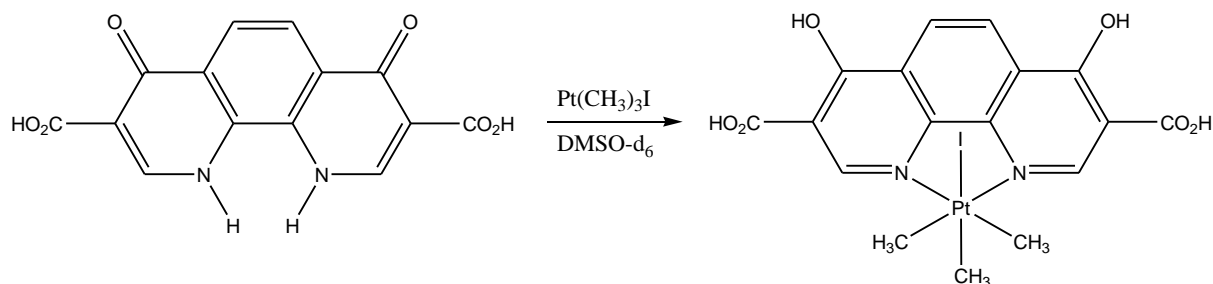
### Syntese av (3,8-(COOEt)<sub>2</sub>-4,7-(Cl)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 2,0 mg (0,005 mmol) 3,8-(COOEt)-4,7-(Cl)-fen og 2,2 mg (0,006 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at det ønskede komplekset var dannet etter 24 timer. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 7a-7b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.85 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, J = 14.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, J<sup>195</sup>Pt = 72.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.99 (q, J = 21.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.70 (s, 2H, CH), 9.77 (s, J<sup>195</sup>Pt = 14.0 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (3,8-(COOEt)<sub>2</sub>-4,7-(OH)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks

Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,9 mg (0,005 mmol) 3,8-(COOEt)-4,7-(OH)-fen og 2,0 mg (0,005 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at det ønskede komplekset var dannet etter 24 timer. Et av signalene i spekteret er litt uvanlig og er beskrevet nærmere under resultater og diskusjon. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 8a-8c (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.81 (t, J = 14.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, J<sup>195</sup>Pt = 71.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.98 (s, 2H, CH), 9.47 (s, J<sup>195</sup>Pt = 14.2 Hz, 2H, CH).

### Syntese av (4,7-diokso-1,4,7,10-tetrahydro-3,8-(COOH)<sub>2</sub>-fen)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I-kompleks



Komplekset ble syntetisert i NMR-rør etter metoden beskrevet tidligere i avsnittet om syntese. 1,8 mg (0,006 mmol) 4,7-diokso-1,4,7,10-tetrahydro-3,8-(COOH)<sub>2</sub>-fen og 2,3 mg (0,006 mmol) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I ble veid ut i et NMR-rør. Ca 0,5 ml DMSO-d<sub>6</sub> ble tilsatt og røret ble varmet til 70 °C. NMR viste at det ønskede komplekset var dannet etter 24 timer. Det var på dette tidspunktet fremdeles spor etter ureagert ligand i løsningen. Mengden ureagert ligand var tilsynelatende uendret etter 10 dager ved 70 °C. <sup>1</sup>H NMR vedlegg fen 9a-9b (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz), δ 0.64 (s, J<sup>195</sup>Pt = 70.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (s, J<sup>195</sup>Pt = 66.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.19 (s, 2H, CH), 8.83 (s, J<sup>195</sup>Pt = 14.8 Hz, 2H, CH).

## 2.7 Referanser

---

- <sup>i</sup> Clegg, D. E.; Hall, J. R.; Swile, G. A. *J. Organometal. Chem.* **1972**, 38, 403-420
- <sup>ii</sup> Shilov, A. E.; Shulpin, G. B. *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 442-464
- <sup>iii</sup> Gol'dshleger, N. F.; Tyabin, M. B.; Shilov, A. E.; Shteinman, A. A. *Russ. J. Phys. Chem.* **1969**, 43, 1222-1223
- <sup>iv</sup> Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, 417, 507-513
- <sup>v</sup> Szeto, K. C.; Kongshaug, K. O.; Jakobsen, S.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Dalton Trans.* **2008**, 2054-2060
- <sup>vi</sup> Szeto, K. C.; Lillerud, K. P.; Tilset, M.; Bjørgen, M.; Prestipino, C.; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 21509-21520
- <sup>vii</sup> Hambley, T. W. *Acta Cryst.* **1986**, C42, 49-51
- <sup>viii</sup> Hsieh, V.; De Crisci, A. G.; Lough, A. J.; Fekl, U. *Organometallics* **2007**, 26, 938-944.
- <sup>ix</sup> Vetter, C.; Wagner, C.; Schmidt, J.; Steinborn, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4326-4334
- <sup>x</sup> Donnay, G.; Coleman, L. B.; Krieghoff, N. G.; Cowan, D. O. *Acta Cryst.* **1968**, 24B pt 1, 157-159
- <sup>xi</sup> Ghosh, P.; Desrosiers, P. J.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10416-10422
- <sup>xii</sup> Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry 5<sup>th</sup> ed*; McGraw-Hill: **1995**; 63-169



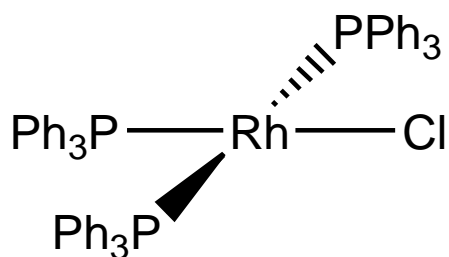


# Kapittel 3

## MOF

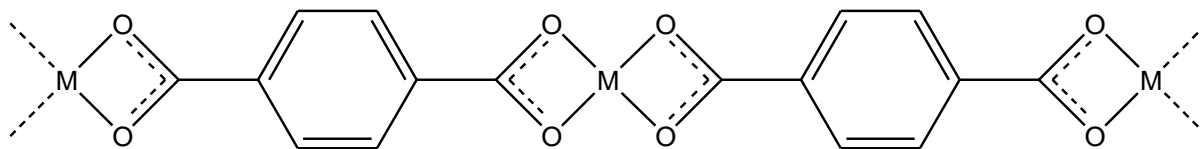
### 3.1 MOFer – Metallorganiske nettverk

Det periodiske systemet er fullt av metaller med evnen til å knytte seg til ioner og molekyler, såkalte ligander, og på denne måten danne komplekser. På denne måten kan man lage nye og spennende strukturer med både organiske og uorganiske elementer. Et klassisk eksempel på et metallorganisk kompleks er den såkalte Wilkinsons katalysator  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  som katalyserer hydrogenering av alkener.



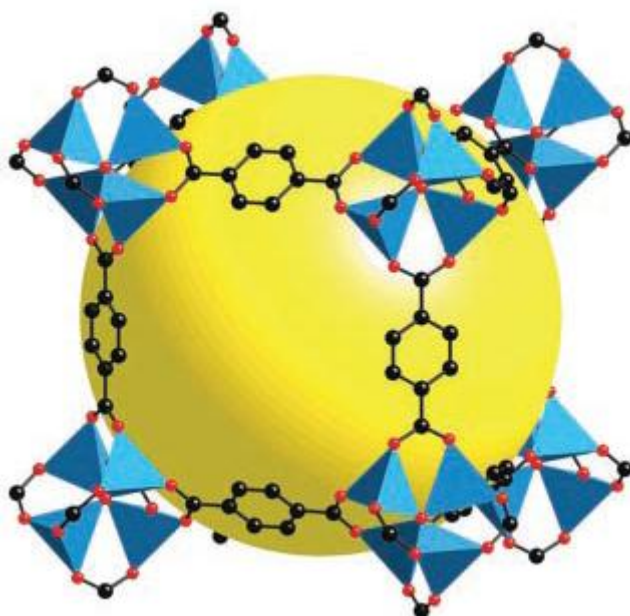
Wilkinsons katalysator

Om man skal lage en porøs struktur må man imidlertid bruke andre typer ligander. Koordinasjonspolymerer er nettverksstrukturer som er bygget opp av uorganiske hjørnesteiner som er knyttet sammen av polyfunksjonelle organiske molekyler (linkere). Et minimumskrav til en slik linker er minst to funksjonelle grupper som kan knytte seg til et metall. En mye brukt funksjonell gruppe er karboksylsyregruppen. Tereftalsyre er en godt kjent og mye brukt linker med karboksylsyregrupper, hvor hver karboksylsyregruppe knyttes til hvert sitt metall. Ved å lage kjeder av alternerende ledd med metall og tereftalsyre får man dannet en 1-dimensjonal struktur, en koordinasjonspolymer, eller i betegnelsens groveste betydning en MOF.



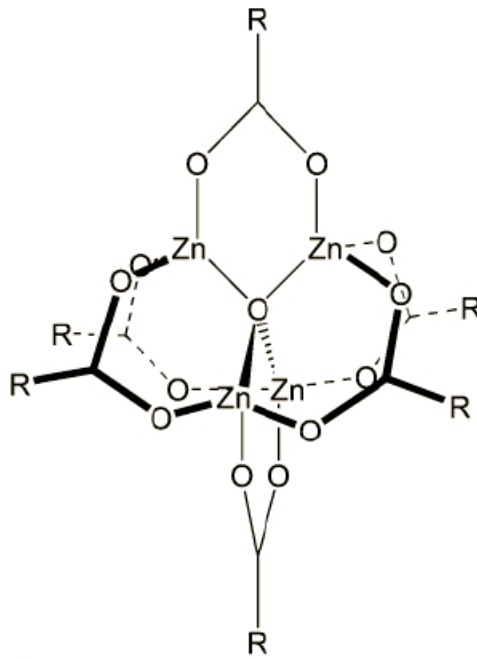
En grafisk fremstilling av en 1D koordinasjonspolymer

Dersom metallet kan knyttes til flere enn to funksjonelle grupper, har man potensiale for å sette sammen et 2- eller 3-dimensjonalt nettverk. Flerdimensjonale nettverk stiller imidlertid visse krav til hjørnesteinsmetallet. Metallet må være stort nok og kunne koordinere mange nok ligander til at en flerdimensjonal struktur er mulig. Disse kravene dekkes stort sett godt av sene overgangsmetaller og sjeldne jordmetaller (rare-earth elements). Ulempen med disse metallene er at de ofte er dyre, og den store atommassen kan være u hensiktsmessig dersom man ønsker lav molekylvekt på strukturen. En annen ulempe spesielt med de sene overgangsmetallene er at de jevnt over er mindre oksofile sammenlignet med de tidlige overgangsmetallene<sup>i</sup>. Dette kan skape problemer i det øyeblikket man introduserer sekundære funksjonelle grupper på linkeren, og man kan risikere at metallet ikke knyttes til karboksylsyren som ønsket.



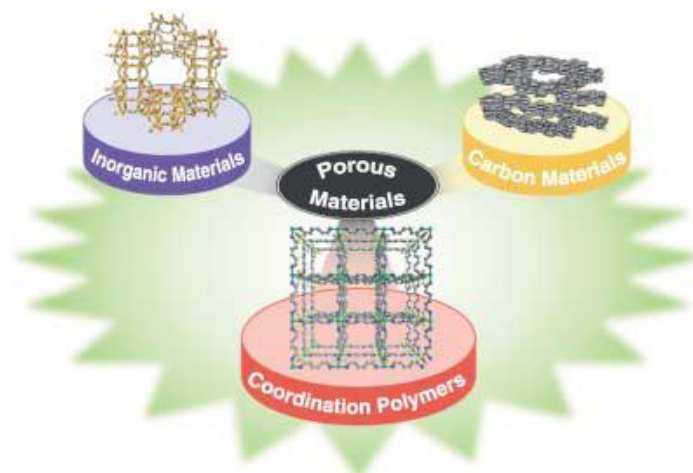
MOF-5<sup>ii</sup>

MOF-5<sup>iii</sup> er en av verdens mest kjente MOFer, hvor nettopp tereftalsyre brukes som linker. En viktig forskjell fra modellen over med et hjørnesteinsmetall og en linker, er imidlertid at hjørnesteinsmetallet er byttet ut med et sink-oksigen-cluster. Fordelen med å bruke cluster av mindre tidlige overgangsmetaller er at man kan dra nytte av den mer oksofile naturen til disse metallene, samt at mange av metallene er tilgjengelige i flere former og til en kjemisk sett billig penge. Lavere atomvekt og lavere pris kan sammen være nøkkelen til å lage et system som er kommersielt forsvarelig.



Et sink-oksigen-cluster<sup>iv</sup>

Koordinasjonspolymerer er et relativt nytt medlem i familien av porøse materialer. De andre til dels mer kjente medlemmene i familien porøse materialer er zeolitter og porøse karbonmaterialer. Mange vil imidlertid være enige i at koordinasjonspolymerer har mer til felles med zeolitter enn karbonmaterialer da begge består av ordnede krystallinske nettverk.

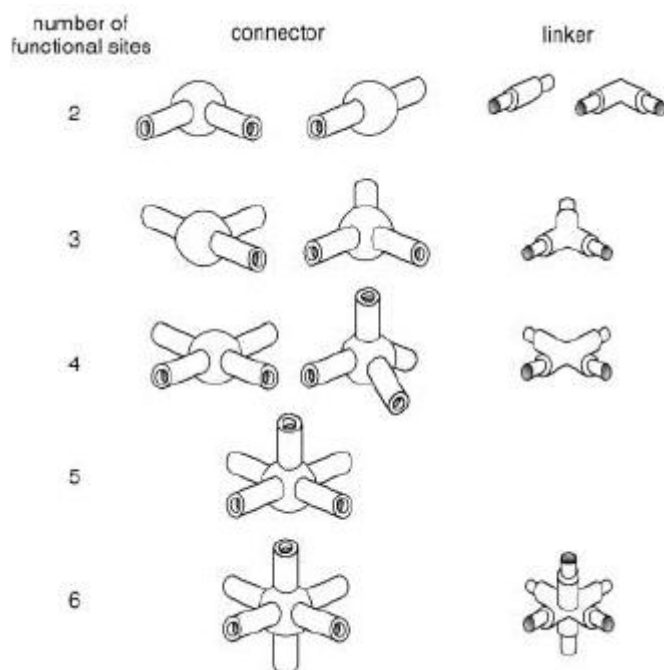


Oversikt over de forskjellige klassene av porøse materialer<sup>ix</sup>

Konseptet og uttrykket ”koordinasjonspolymerer” med den betydningen det har i dag dukket opp i litteraturen tidlig på 60-tallet<sup>v</sup>, og etter en litt treg start har feltet utviklet seg enormt. Utviklingen har vært spesielt stor siden tidlig 90-tall. “We propose that a new and potentially extensive class of solid polymeric materials with unprecedented and possibly useful properties may be afforded by linking together centers with either a tetrahedral or an octahedral array of valencies by rod-like connecting units”<sup>vi</sup>. Tidlig arbeid utført av forskere som Bernard Hoskins, Richard Robson, Jeffrey Moore, Michael Zaworotko<sup>vii</sup> og Omar Yaghi<sup>viii</sup> viste at det ikke bare var mulig å lage godt definerte 1D-, 2D- og 3D-strukturer med godt definerte egenskaper, men at disse kunne lages med enkle materialer og lages robuste nok til at de var interessante innen for eksempel heterogen katalyse. Strukturer med porer og kanaler var allerede kjent fra zeolitter, men muligheten for å kunne påvirke porenes og kanalenes størrelse med små justeringer av linkerne var noe nytt. Videre viste det seg mulig å lage strukturer som forble stabile etter at løsemiddelet ble fjernet. Dette var noe som tidligere kun var kjent fra zeolitter<sup>ix</sup>. Molekylbaserte krystaller hadde frem til nå stort sett gjennomgått irreversible endringer eller kollaps ved fjerning av løsemiddelet. Det ble etter hvert også oppdaget strukturer som var mer termisk stabile, og som dermed ble mer interessante innen katalyse. Forskningen i dag er i vesentlig grad rettet mot bruk av MOFer innen gasslagring, separasjon og katalyse, men enkelte MOFers spesielle optiske, magnetiske og/eller elektriske egenskaper kan bli et viktig felt i fremtiden.

Koordinasjonspolymerer, eller MOFer har potensiale for å bli svært viktige forbindelser innen den kjemiske industrien i fremtiden, og da spesielt innenfor katalyse. Innen katalyse i dag har man grovt sagt valget mellom homogene systemer som i hovedsak er basert på organiske katalysatorer eller syrer/baser, og heterogene systemer baserte på uorganiske forbindelser som metaller og zeolitter. Begge systemene har ulike fordeler og ulemper. De homogene systemene har fordelen med å være veldefinerte med hensyn på reaktivitet og mekanisme, og de er utviser ofte stor grad av selektivitet. Videre kan ofte systemene finjusteres med små forandringer enten på katalysatoren selv eller i reaksjonsbetingelsene. Ulempen er at det ofte er vanskelig å separere katalysatoren fra reaksjonen etter endt reaksjon, noe som setter visse begrensninger industrielt. De heterogene systemene på sin side har den store fordelen at det normalt er lett å separere katalysatoren fra reaksjonen etter endt reaksjon, eller man kan lettere designe såkalte ”continuous-flow”-systemer. På den annen side er det vanskeligere å analysere mekanismer på grunn av utvalget av egnede analysemetoder, og heterogene systemer har også ofte dårligere selektivitet enn homogene systemer som gjør at det som regel dannes et utvalg

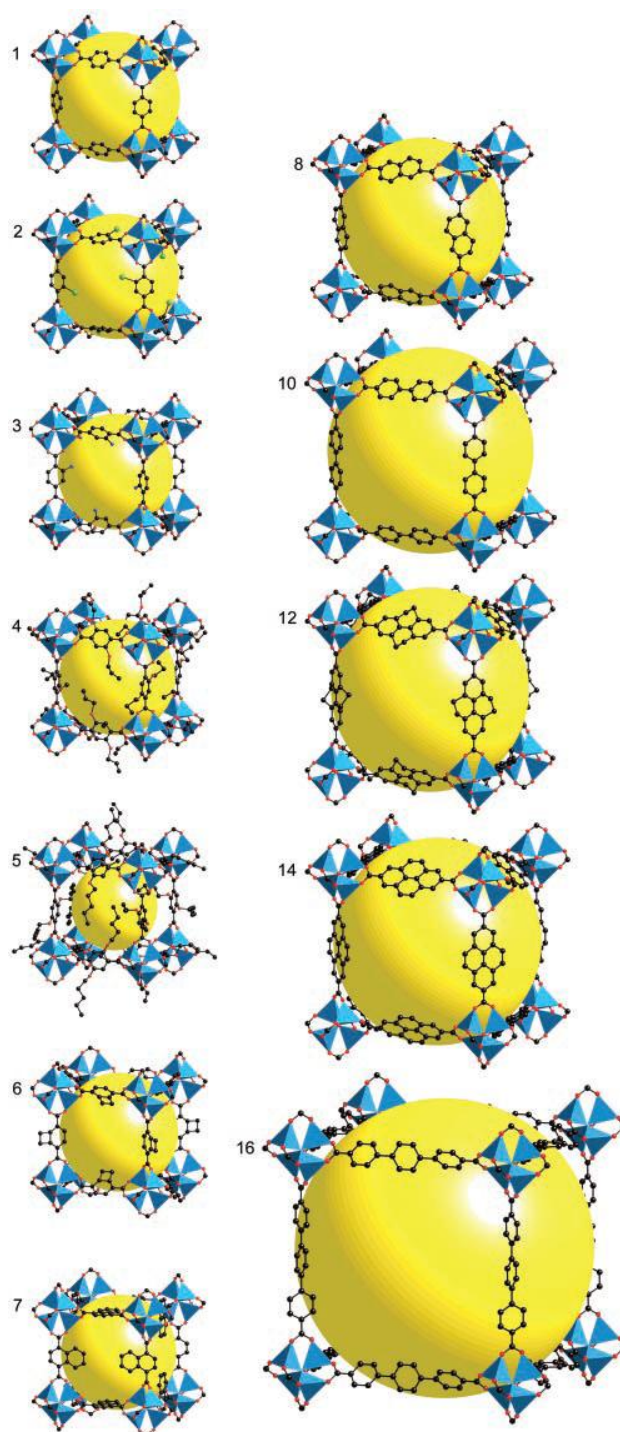
av produkter fremfor ett spesifikt produkt. Dette kombinert med ofte begrenset mulighet for å justere katalysatoren og/eller betingelser skaper utfordringer for finjustering av systemene. Med MOFer forsøker man å kombinere de beste egenskapene fra heterogen og homogen katalyse ved å lage faste stoffer man kan justere på molekylnivå.



Noen typiske geometrier for linkere og hjørnesteiner <sup>x</sup>

Geometrien i MOFen bestemmes av geometrien til ”byggeklossene”. Overgangsmetaller kan, avhengig av oksidasjonstall, ha koordinasjonstall fra 2 til 9. Dette gir mulighet for geometrier som for eksempel: lineær, tetraedrisk, plankvadratisk, pyramidal og bi-pyramidal. De sjeldne jordmetallene med koordinasjonstall opp til 10 gir mulighet for enda mer eksotiske geometrier i MOFen. På samme måte som for hjørnesteinene, påvirker geometrien til den organiske linkerens geometrien til MOFen. Optimalisering av geometrien ved å bruke forskjellige hjørnesteiner og linkere, samt funksjonalisering av linkerens åpner for muligheten for å skreddersy materialer til et bestemt behov. Det kan være fristende å snakke om nanodesign av katalysatorer, men det bør påpekes at denne typen *ab initio* design fremdeles ligger et stykke inn i fremtiden for MOFer.

Det er ikke bare geometrien som er avgjørende for de eventuelle katalytiske egenskapene. Størrelsen eller lengden på linkeren er viktig da disse avgjør størrelsen på porene og kanalene i strukturen, som igjen avgjør hvor store molekyler som slipper inn og ut av strukturen. Igjen er MOF-5 og de beslektede strukturene som er avledet av denne et godt eksempel på hvilken effekt størrelsen på linkeren har på MOFen.



Et utvalg av MOF-5 beslektede MOFer utviklet av Yaghi *et al.*<sup>xi</sup>



Som nevnt tidligere er det mange likheter mellom zeolitter og MOFer. Zeolitter er uorganiske krystallinske strukturer som forekommer både i naturen og fremstilt syntetisk<sup>xii,xiii,xiv</sup>. Zeolitter består hovedsaklig av tetraedre av  $\text{SiO}_4$  og  $\text{AlO}_4$ , som ved å dele oksygenatomer bygger opp den krystallinske strukturen. Tilsvarende strukturer kan også fremstilles ved å kombinere alternerende enheter av  $\text{AlO}_4$  og  $\text{PO}_4$ , og kalles da oftest aluminofosfater. Zeolitter benyttes i dag til en rekke formål som ingredienser i vaskemiddel, tørkemidler og katalysatorer. Siden strukturen er mikroporøs blir det også forsket mye på bruk av zeolitter i forbindelse med gasslagring. Dette området er spesielt interessant med hensyn på effektiv lagring av hydrogen for bruk i biler<sup>xv</sup>. Den mikroporøse strukturen har også gitt opphavet til navnet molekylsiler, og enkelte zeolitter kan brukes til separasjon. Zeolitter kan funksjonaliseres ved å introdusere andre stoffer i strukturen. En zeolitt som består av utelukkende  $\text{SiO}_4$  er nøytral med hensyn på ladning, men introduksjon av en  $\text{AlO}_4$  gir en negativ ladning som må kompenseres. Dersom denne ladningen kompenseres med et proton blir zeolitten en Brønsted faststoff syre.

På lignende måte kan også en MOF funksjonaliseres ved å introdusere sekundære funksjonelle grupper i linkerene. I denne oppgaven ble det fokusert på to typer funksjonalisering. Den ene typen funksjonalisering som ble utforsket var å introdusere et sekundært metall, Pt(IV), i linkerene som kan brukes i MOF-syntese. Dette blir behandlet i detalj i kapittelet om metallorganiske komplekser. Den andre metoden som ble utforsket, i vesentlig mindre grad, var å introdusere funksjonelle grupper til linkerene som brukes i MOF-syntese, for på denne måten å lage en funksjonalisert utgave av en kjent struktur. Et eksempel på denne tilnærmingen er å bytte ut terftalsyre med 2-amino-tereftalsyre i syntesen, for på denne måten lage en  $\text{NH}_2$ -funksjonalisert MOF. Denne metoden jobbes det aktivt med innad i gruppen. Fordelen med å funksjonalisere linkerene med en ny funksjonell gruppe er at man beveger seg ut av domenet for heterogen katalyse hvor katalysen foregår på overflaten, og nærmer seg domenet for homogen katalyse hvor syntesen foregår på et katalytisk sete. Det er i dette grenselandet mellom homogen og heterogen katalyse MOF-systemenes fleksibilitet kommer til sin rett.

### 3.2 MOF-syntese

Den meste vanlige syntesemetoden for MOFer er såkalt solvothermal syntese i ett eller flere steg, og metoden er i essens lik den som brukes i syntese av zeolitter. Metoden går i grove trekk ut på å løse den organiske linkeren og et salt av hjørnesteinsmetallet i et løsningsmiddel, hvorpå blandingen varmes i en lukket beholder til en temperatur typisk rundt 100 °C. Blandingene holdes ved denne temperaturen over en gitt tid, alt fra timer til dager, før den kjøles ned. Etter avkjølingen sitter man ideelt sett igjen med et krystallinsk produkt som filtreres fra løsningsmiddelet. En annen mindre vanlig metode for MOF-syntese er å kun blande reaktantene uten oppvarming og la løsningen stå til det dannes krystaller ved diffusjon. Også her separeres det krystallinske produktet ved filtrering. Innen MOF-miljøet er det en allment akseptert hypotese at høy syntesetemperatur som regel er nødvendig fordi bindingene som dannes mellom linkeren og hjørnesteinen må dannes under noenlunde reversible betingelser. Man sier gjerne reversibiliteten i bindingene sørger for at systemet har muligheten til å rette opp ”feil” når ufordelaktige bindinger dannes, slik at sluttproduktet har en ensartet krystallstruktur. En følge av dette er at de samme reaktantene kan danne ulike krystallstrukturer avhengig av hvilken struktur som er termodynamisk mest fordelaktig ved de forskjellige temperaturene.

Selv om syntesemetoden i seg selv er svært enkel å utføre må man ta høyde for alle parametrene som kan varieres når man setter opp et eksperiment. De viktigste parametrene er naturligvis linkeren og hjørnesteinen og mengdeforholdet disse imellom, men valg av solvent er også svært sentralt da ulike solventer ofte gir ulik krystallstruktur av de samme linkerne og hjørnesteinene. Valg av solvent og mengde er viktig da man må ta hensyn til løseligheten til reaktantene både ved romtemperatur og syntesetemperaturen. Temperaturen i seg selv er også sentral. For lav temperatur kan gjøre at man får en svært treg reaksjon eller ingen reaksjon i det hele tatt, mens en for høy temperatur kan være like galt dersom reaktantene eller produktet er ustabil ved denne temperaturen. Reaksjonstid er også viktig da for kort reaksjonstid kan gi ingen eller ufullstendig reaksjon, men for lang reaksjonstid kan også være uheldig dersom produktet eller den ønskede krystallstrukturen ikke er stabil ved syntesetemperaturen over tid. Man kan også velge å tilsette andre reaktanter som enten er en del av det endelige produktet eller som har en funksjon i selve syntesen. Bimetalliske systemer og systemer med mer enn en type linker er kjent i litteraturen<sup>xvi,xvii,xviii</sup>.

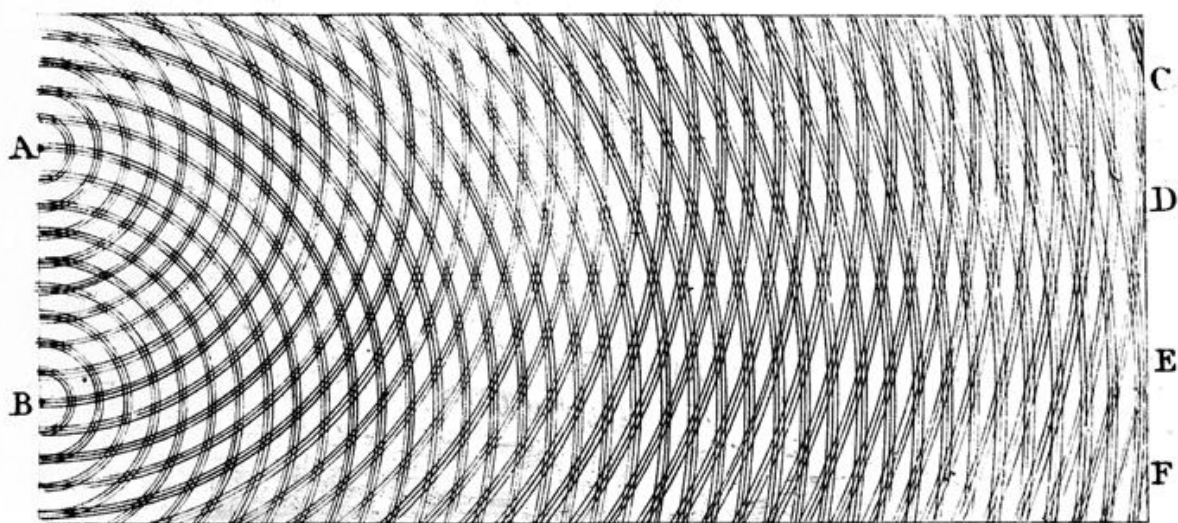
Utover disse parametrene finnes det en myriade andre parametre man har større eller mindre kontroll over. Blant disse kan nevnes små variasjoner under innveiling av reaktanter, kvaliteten på løsemiddelet, dekomponeringsprodukter i løsemiddelet, valg av reaktortype, pH i systemet eller løsemiddelet, fuktighet, rester fra tidligere synteseer på overflaten av reaktoren, oppvarmings- og nedkjølingshastighet etc. Når man tar høyde for alle parametrene i syntesen skjønner man at det for kjemikere som ikke er vant med metoden kan virke som litt "shake'n bake"-kjemi, og det kan ikke stikkes under en stol at MOF-syntese og utvikling av nye systemer i stor grad er preget av empirisk erfaring fremfor teori og design.

Etter syntesen gjenstår det et problem som MOFer til en viss grad også deler med zeolitter. Når de porøse strukturene dannes er de som regel fylt av løsemiddel eller andre organiske molekyler. For å gjøre overflaten til strukturen tilgjengelig for katalyse, må uønsket løsemiddel fjernes. For zeolitter gjøres dette normalt ved å behandle produktet med høy temperatur og vakuum, og i essens brenne av alt organisk. For MOFer er det opplagt at denne teknikken vil fungere dårlig siden MOFene selv er dannet av organiske molekyler. I stedet behandles de gjerne med mer moderate temperaturer og/eller vakuum eller ved utvasking med andre solventer.

### 3.3 Analyse

Den viktigste analysemetoden i forbindelse med faststoffkjemien i oppgaven har vært røntgendiffraksjon (XRD), og da spesielt pulverrøntgendiffraksjon (pulver-XRD).

Fenomenet diffraksjon er godt kjent i vitenskapen, og oppstår når bølger passerer gjennom en smal åpning. Fenomenet gjelder for alle typer bølger, også elektromagnetiske. Forutsetningen for at diffraksjon skal oppstå er at bølgelengden og størrelsen på åpningen den passerer igjennom er i samme størrelsesorden. Diffraksjon gjennom et 1-dimensjonalt gitter gir et 1-dimensjonalt diffraksjonsmønster, et 2-dimensjonalt gitter gir et 2-dimensjonalt mønster etc. En krystall kan betraktes som et 3-dimensjonalt gitter, der avstanden mellom krystallplanene tilsvarer størrelsen på spaltene i et 1- og 2-dimensjonalt gitter. Siden avstanden mellom krystallplanene er i størrelsesorden Ångstrøm ( $10^{-10}$  m), må også bølgelengden på den elektromagnetiske strålingen være i størrelsesorden Ångstrøm, eller med andre ord røntgenstråling.



**Figur 1** Illustrasjon av Thomas Youngs dobbeltspalteeksperiment fra 1803<sup>xix</sup>

I enkrystall-XRD monteres en krystall på en holder som kalles et goniometer. Goniometeret sitter mellom strålekilden og detektoren, og kan roteres. På samme måte som en fasettslipt stein kun reflekterer lys i visse vinkler, gir en krystall kun diffraksjon når krystallplanene er orientert i visse vinkler i forhold til strålekilden. Når en krystall bestråles med røntgenstråling projiseres krystallens 3-dimensjonale diffraksjonsmønster på en 2-dimensjonal overflate.

Mønsteret ser ut som rutenett av lysende punkter, hvor plasseringen av punktene og lysintensiteten bestemmes av krystallen. Ved å analysere dette 2-dimensjonale mønsteret og sammenligne med vinkelen krystallen hadde da det dukket opp, kan man regne seg tilbake til både hvordan krystallgitteret ser ut og hvordan atomene er orientert i krystallen. Med denne informasjonen kan man finne ut strukturen til molekylene i krystallen, og hvordan molekylene er plassert i forhold til hverandre.

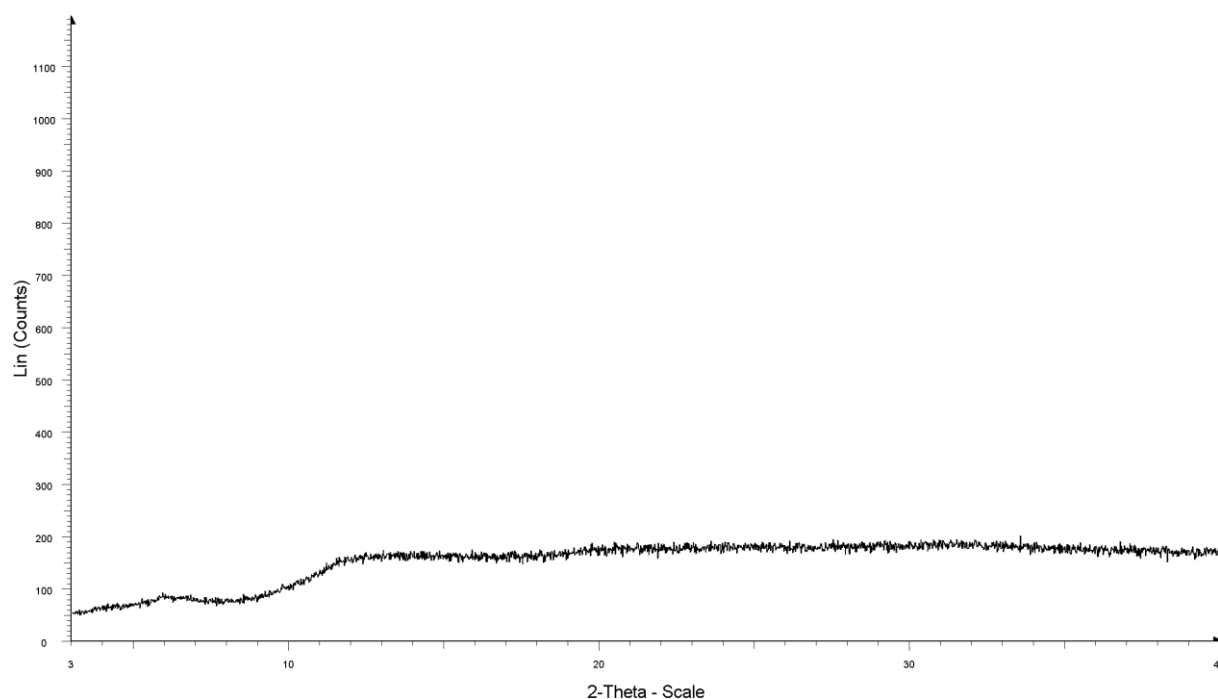
Pulver-XRD er basert på de samme prinsippene som enkrystall-XRD, men med en viktig forskjell. Prøven som analyseres består ikke lenger av en enkelt krystall, men mange småkrystaller som ligger tilfeldig orientert. Uten å gå inn i detaljer medfører dette at man mister den 3-dimensjonale informasjonen man har i enkrystall-XRD, og man sitter igjen med 1-dimensjonal informasjon om hvilke vinkler prøven reflekterer røntgenstråling. I prinsippet er det mulig å bestemme krystallstrukturer ved hjelp av pulver-XRD, men dette er en vesentlig mer komplisert prosess enn ved enkrystall-XRD som krever spesialisering for å utføre.

Som et rutineinstrument kan imidlertid pulver-XRD brukes for å sammenligne krystallinske prøver der man ikke nødvendigvis er opptatt av nøyaktig strukturinformasjon, men ønsker en kvalitativ vurdering om to prøver består av den samme krystallstrukturen. Det er i denne funksjonen pulver-XRD ble benyttet som et rutineinstrument i oppgaven. Sammenlignet med enkrystall-XRD er pulver-XRD en vesentlig raskere analysemetode, og en pulver-XRD-maskin med en prøveveksler kan analysere prøver tilnærmet døgnet rundt og på denne måten behandle svært mange prøver. Pulver-XRD stiller få krav til prøven, og selv når man har prøver som er hovedsakelig amorfe eller prøver som består av svært lite materielle, er det ofte mulig å hente ut verdifull informasjon. I denne delen av oppgaven har denne typen kvalitativ informasjon om krystalliniteten til prøvene vært et uvurderlig verktøy for å bestemme resultatet av MOF-syntesene

Rent praktisk vurderes resultatet av en syntese på følgende måte. Først foretas en ren visuell vurdering av produktet, gjerne gjennom et mikroskop, som kan gi en pekepinn om syntesen var vellykket eller ikke. En opak væske er ofte en indikasjon på at reaksjonen er ufullstendig eller fraværende da dette som regel betyr at man har ureagert linker tilstede. Pulver i bunnen av reaktoren kan bety det samme, men kan også skyldes at produktet er mikrokrySTALLinsk med for små partikler til å kunne skilles med det blotte øye. Endringer i solventen med hensyn på

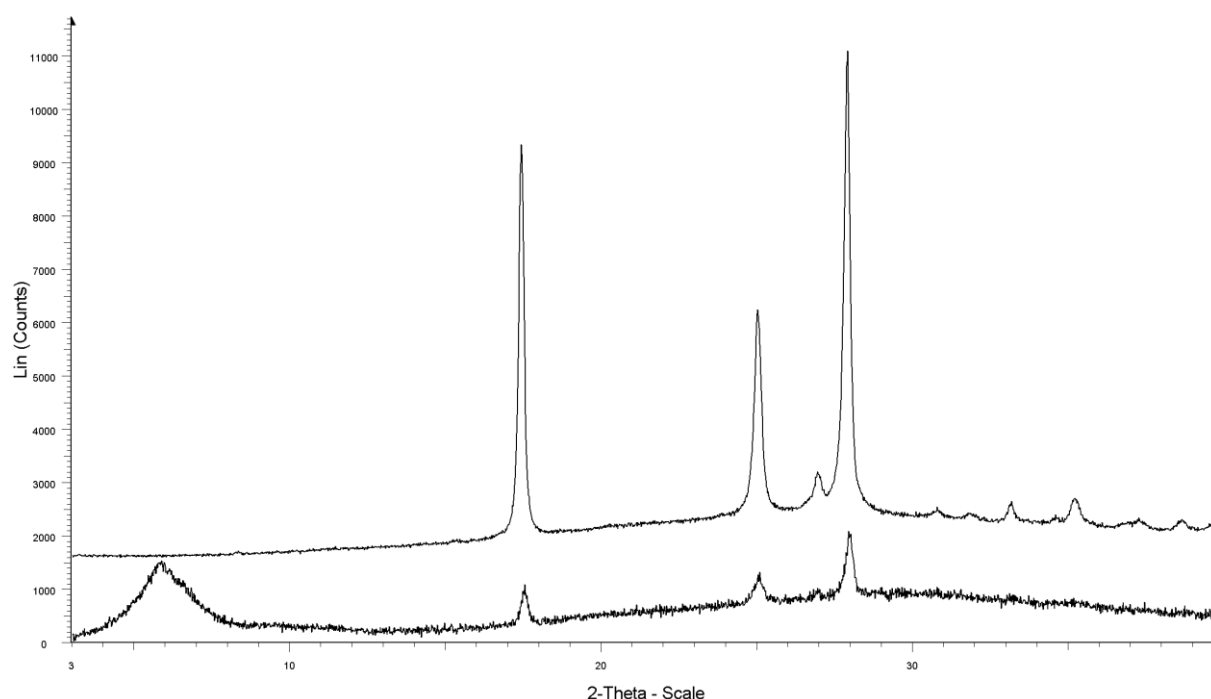
farge og viskositet kan også gi en indikasjon på hvorvidt syntesen var vellykket eller ikke. I for eksempel DMF-systemene som ble utforsket i oppgaven ble det observert at løsningen av og til ble svært viskøs og gel-aktig, og dette ble som regel assosiert med en mislykket syntese. Dersom produktet består av partikler store nok for en visuell inspeksjon, er det viktig å gjøre en vurdering av om det er blitt dannet mer enn en fase. Flerfasesystemer er som regel vesentlig vanskeligere å karakterisere, og hvis partiklene i tillegg er store nok for en-krystall XRD må man vite om partikkelen er representativ for hele syntesen eller bare deler av den.

I løpet av oppgaven lyktes det dessverre aldri å syntetisere store nok partikler i MOF-syntesene for en-krystall XRD, så flerfaseproblematikken i makroskalapartikler ble aldri aktuell. Pulver-XRD ble derimot en viktig rutineanalyse. Selv uten dyptgående kunnskaper om XRD kan et diffraktogram gi viktige kvalitative opplysninger om en syntese. Først og fremst vil det fortelle om prøven er krystallinsk eller ikke. En helt amorf prøve vil gi et diffraktogram uten reflekser, som illustrert under i figur 2.



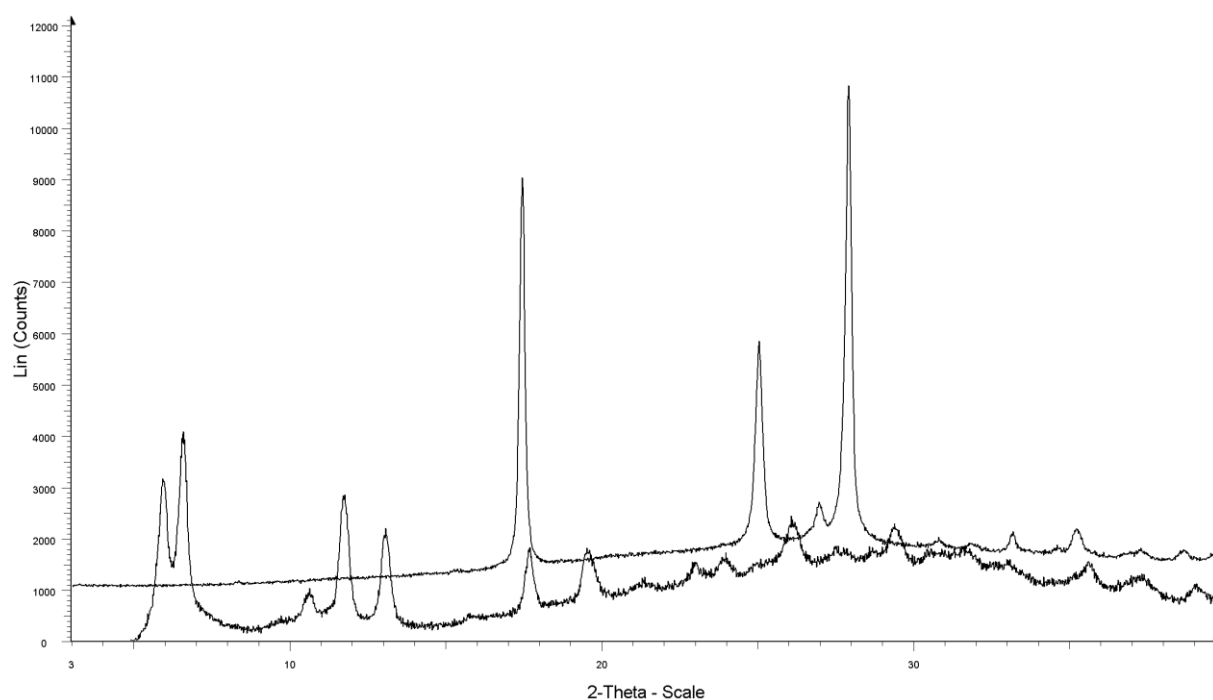
**Figur 2** XRD av en amorf prøve

Videre kan et diffraktogram si noe om det er ureagert linker i prøven ved å sammenligne med diffraktogramet av ren linker. Dersom prøven viser kun refleksene til linkeren, indikerer dette at det ikke har skjedd noen reaksjon. Dersom toppene derimot har forsvunnet indikerer det at det har skjedd en reaksjon, men at produktet er amorft. Diffraktogrammene under i figur 3 illustrerer dette. Den øverste linjen representerer et opptak av kun linkeren i denne syntesen, den nederste representerer resultatet av syntesen. Når man ser på resultatet av syntesen er det to ting som kommer tydelig frem. For det første er det tydelig at syntesen ikke er fullstendig, da det er ureagert linker tilstede. Dette ser man fordi det er tydelige topper i diffraktogrammet som overlapper med signalet fra ren linker. Det andre som er svært iøynefallende er en bred topp ved lav 2-theta. Denne typen ”bump” assosieres med en MOF som er i ferd med å dannes. Dette er en viktig kvalitativ indikasjon på om syntesemetoden er på rett vei, og det vil være naturlig å følge opp denne informasjonen med å gjenta syntesen med endrede parametre som for eksempel endring av reaksjonstid og/eller temperatur.



**Figur 3** XRD av en litt krystallinsk prøve

Dersom det har dukket opp nye reflekser som ikke stammer fra noen av reaktantene kan plasseringen og intensiteten fortelle en del om prøven. Diffraktogrammene under i figur 4 illustrerer dette, og igjen sammenlignes den ferdige syntesen nederst med diffraktogrammet av ren linker øverst. For det første kommer det tydelig frem av diffraktogrammet at det er lite, om noe, ureagert linker igjen etter syntesen. Det andre som kommer frem er en vesentlig bedre signal til støy ratio sammenlignet med eksempelet over som indikerer en vesentlig bedre krystallinitet i prøven. Det likevel viktigste som kommer tydelig frem, er en rekke reflekser som ikke stammer fra noen av reaktantene. Signaler ved lav 2-theta indikerer vanligvis at prøven består av svært små partikler, men i MOF-sammenheng brukes de lave verdiene som en indikasjon på porestørrelse. Signaler ved høyere 2-theta indikerer en større partikkel. I diffraktogrammet under ser man at produktet av syntesen har to kraftige signaler ved 5-7 2-theta, noe som indikerer en relativt stor porestørrelse. Til sammenligning er det laveste 2-theta-signal til linkerens rundt 17, noe som indikerer at linkerens består av partikler med en viss størrelse.



**Figur 4** XRD av en krystallinsk prøve



Når man ved hjelp av pulver-XRD har funnet en MOF som er svært interessant kommer andre analysemetoder inn i bildet. De viktigste analysemetodene i oppgaven utenom pulver-XRD var overflatemåling (BET) og termogravimetrisk analyse (TGA).

TGA er en metode som tradisjonelt brukes lite innen organisk og metallorganisk kjemi, men som er en mer vanlig analysemetode inn faststoffkjemi. Metoden kan betraktes som en avansert måte å bestemme koke- og smeltepunkt. Prøven som skal analyseres plasseres på en svært nøyaktig vekt inne i maskinen. En inert gass ledes over prøven mens den varmes opp sakte, og etter hvert som prøven varmes opp begynner den å miste masse idet stoffer som er adsorbert til overflaten fordampes. Temperaturen for vekttapet gir ofte en indikasjon på hva som fordampes, og forskjellen i vekt mellom før og etter fordampning forteller hvor mye av det aktuelle stoffet som var adsorbert. Et vekttap rundt 100 °C betyr eksempelvis ofte vann som fordampes, og vekten som forsvinner sier noe om mengden som befant seg i prøven. I MOF-sammenheng utnyttes ofte det faktum at en TGA-maskin kan varme opp en prøve til flere hundre grader. På denne måten kan man finne ut ved hvilken temperatur MOFen dekomponerer termisk. Dette er viktig informasjon, da termisk stabilitet er et sentralt tema innen utvikling av nye katalysatorer.

### 3.4 Resultater og diskusjon

Det overordnede målet med oppgaven var å lage nye koordinasjonspolymerer med Pt(IV), og MOF-syntesene i denne delen av oppgaven ble utført med dette målet i tankene. En rekke potensielle systemer ble utforsket med varierende resultat. Det gis her en kort oppsummering av hovedresultatene av disse syntesene med en mer detaljert beskrivelse av de to mest interessante systemene som ble oppdaget. Oversikt over reaksjonsbetingelsene til de forskjellige syntesene er gjengitt i tabellformat i vedlegg MOF 1. MOF-syntesene ble utført i såkalte autoklaver, som består av en indre del av teflon, en liner, og en ytre del av stål. Synteseblandingen forberedes i teflon-lineren, som deretter skrues fast inne i autoklaven før den blir satt inn i ovnen.



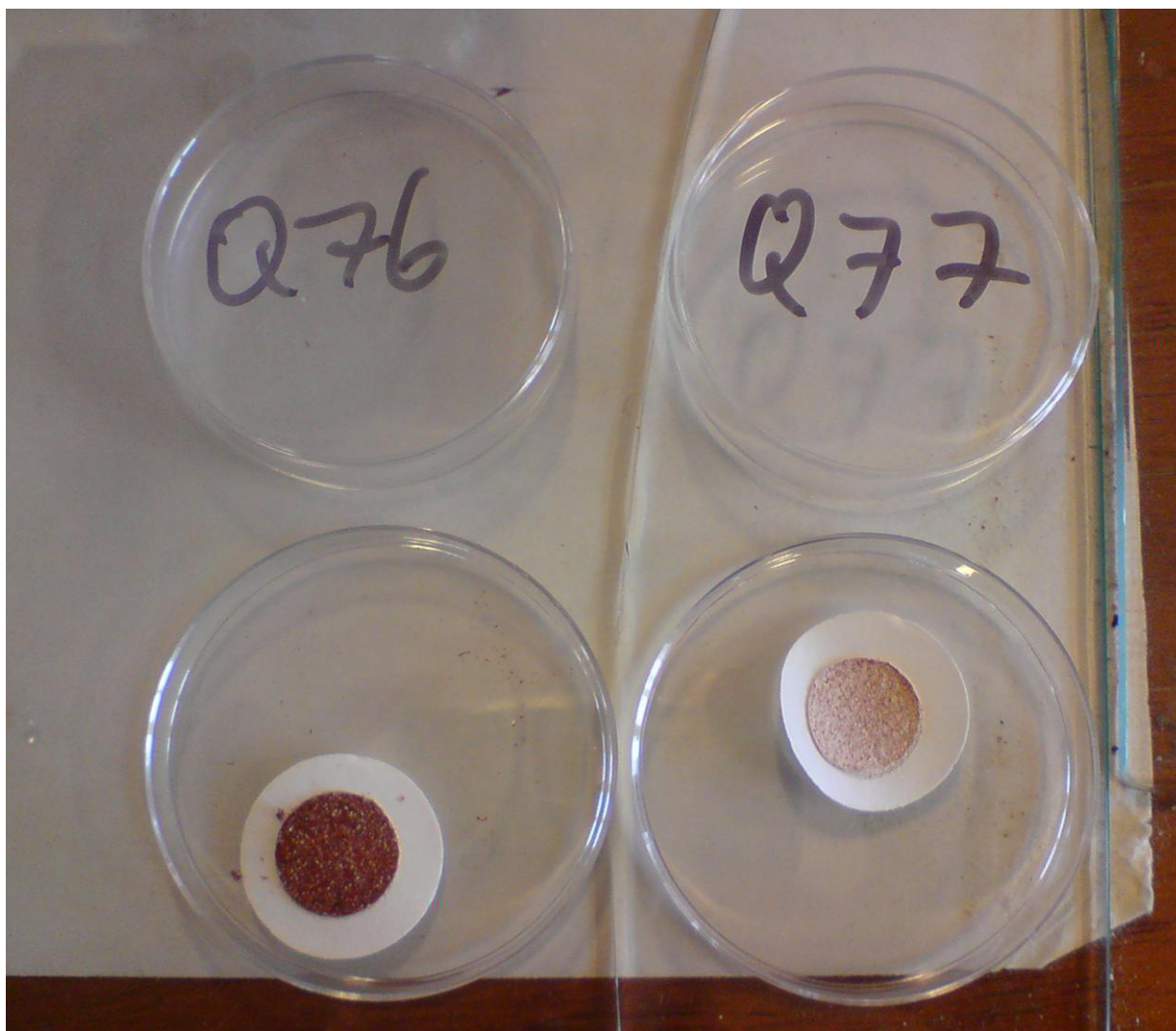
**Figur 5** En autoklav og teflon-liner

Syntesene kan grovfordeles i to hovedsystemer. Det første systemet er basert og inspirert av tidligere publiserte MOFer og komplekser fra gruppen<sup>xx,xxi,xxii</sup>. Det var kjent at det er mulig å lage et (2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylsyre)-platinatetraklorid-kompleks i et vandig system

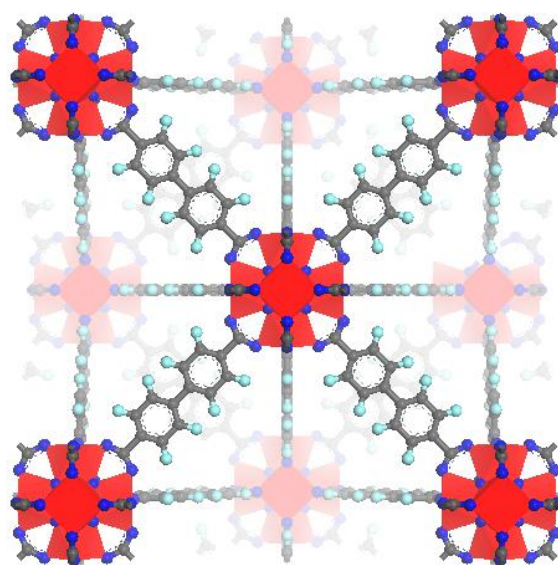
som danner krystaller med omfattende intermolekylære hydrogenbindinger. Det var også kjent at det er mulig å lage termisk stabile MOFer basert på (2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre)-platinadiklorid-komplekset med gadolinium og yttrium som hjørnesteiner i et vandig system. Problemet med disse to MOF-systemene er imidlertid at avstanden mellom platinaatomene er for liten til at MOFene er katalytisk aktive. Dette skyldes såkalt "platina"-stacking som er beskrevet i kapittelet om metallorganiske komplekser. Med denne bakgrunnen var målet og motivasjonen for det første systemet å lage en MOF av (2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre)-platinatetetraklorid-kompleks med gadolinium eller yttrium som hjørnestein i et vandig system. Y/Gd-MOFene ble syntetisert med *in situ* dannelses av komplekset, også kjent som en "one-pot"-syntese. Syntesene ble derfor utprøvd med denne syntesemetoden.

Helt generelt kan man si at det ikke var mulig å trekke noen klare konklusjoner ut av dataene for disse syntesene. I mange av syntesene var det tydelig at det ble dannet krystallinsk materiale, men som regel bestod resultatet av syntesene tilsynelatende av en blanding av flere produkter eller faser. Som en følge av dette var svært vanskelig å hente ut informasjon av diffraktogrammene grunnet det store antallet signaler. Diffraktogrammet i vedlegg MOF 2 illustrerer et representativt diffraktogram for disse syntesene. Flerfaseproblematikken gjorde at det ble viet mye tid til å optimalisere syntesebetingelsene for å produsere krystaller store nok for enkeltkrystall-XRD.

Et annet tilbakevendende problem var reproduserbarhet av syntesene. MOF-synteser kan være uforutsigbare, da det er tilnærmet umulig å reproducere syntesebetingelsene helt nøyaktig. Det ble derfor viet mye tid også til å undersøke årsaken til den dårlige reproduserbarheten. Figur 6 illustrerer et typisk eksempel på hvor uforutsigbare MOF-synteser kan være. De to prøvene i bildet er to paralleller av det samme eksperimentet, og burde derfor i utgangspunktet gi det samme produktet. Det er innlysende at de to eksperimentene ser forskjellige ut, og dette ble bekreftet med pulver-XRD. Prøven til venstre har vesentlig bedre krystallinitet enn prøven til høyre, og prøven til høyre inneholder vesentlig mer ureagert linker enn prøven til venstre. Dette betyr i praksis at syntesen til venstre er mer "ferdig" enn syntesen til høyre. Resultatene av disse eksperimentene indikerer at spesielt tid og temperatur er viktige faktorer når det kommer til reproduserbarhet.



Figur 6



Krystallstrukturen til UiO-67

Den andre hovedgruppen av systemer som ble undersøkt er basert på den nye UiO-67-MOFen som er blitt utviklet i gruppen<sup>xxiii</sup>. Denne MOFen er basert på bifenyl-4,4'-dikarboksylysyre som linker og et zirkoniumoksid-cluster som hjørnestein. Siden bifenyl-4,4'-dikarboksylysyre og 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre har tilnærmet identisk struktur, ble det avgjort å undersøke muligheten for å lage en bipyridinanalogue til UiO-67. Dette arbeidet resulterte i to nye systemer som i skrivende stund er under karakterisering. Det foreligger kun pulver-XRD av disse systemene, og som beskrevet tidligere er det å løse strukturen ut ifra pulverdata en krevende prosess som foreløpig ikke er ferdigstilt.

Det første av de to systemene er en direkte analog til UiO-67. De foreløpig beste resultatene er blitt oppnådd med syntesebetingelser tilsvarende som for syntesen Q115 (vedlegg MOF 1). 48,8 mg (0,19 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre og 47,0 mg (0,20 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  ble løst i 10 ml DMF i en teflon-liner. Løsningen ble rørt kraftig til alle synlige partikler var oppløst før autoklaven ble satt i en ovn ved 100 °C i 48 timer. Løsningen endret farge fra hvit til turkis i løpet av syntesen, og produktet forelå etter filtrering som et fint turkist pulver.

Pulver-XRD indikerer at det blir dannet en MOF, men at denne har en annen krystallisk struktur enn UiO-67. Vedlegg MOF 3 viser en sammenligning av diffraktogrammene til UiO-67 (øverst) og syntese Q115 (nederst), og det er tydelig at refleksjonene i de to diffraktogrammene ikke stemmer helt overens. Overflaten til MOFen ble målt til 348  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET) og 599  $\text{m}^2/\text{g}$  (Langmuir). Det er kjent innad i gruppen at syntesen av UiO-67 av og til gir en annen krystallstruktur enn strukturen illustrert over. Denne strukturen er vesentlig tettere enn den porøse strukturen til UiO-67, og det er blitt målt overflateareal på denne tette strukturen til omkring 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Det er store likheter mellom diffraktogrammene til den tette strukturen og Q115, noe som kan indikere at syntesen av Q115 gir en tilsvarende krystallstruktur. Det arbeides fortsatt med ytterligere karakterisering av MOFen.

Det andre av de to systemene er en variasjon av det første. Som det ble etablert i forsøkene med metallorganiske komplekser, er det mulig å danne et kompleks av 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre og  $K_2PtCl_6$  i DMF. Det ble derfor forsøkt å lage en UiO-67 analog hvor linkerene byttes ut med 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre, og  $K_2PtCl_6$  tilsettes løsningen med mål om å danne platinakomplekset *in situ* slik at platina inkorporeres i strukturen. De foreløpig beste resultatene er blitt oppnådd med syntesebetingelser tilsvarende som for syntesen Q109 (vedlegg MOF 1). 50,1 mg (0,21 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre, 42,0 mg (0,18 mmol)  $ZrCl_4$  og 97,5 mg  $K_2PtCl_6$  (0,20 mmol) ble løst i 10 ml DMF i en teflon-liner. Løsningen ble rørt kraftig til alle synlige partikler var oppløst før autoklaven ble satt i en ovn ved 100 °C i 72 timer. Løsningen var gul både før og etter, og produktet forelå som et fint gult pulver etter filtrering.

Vedlegg MOF 4 viser en sammenligning av diffraktogrammene til UiO-67 (øverst) og syntese Q109 (nederst). Diffraktogrammene viser stor grad av overlapp mellom signalene, noe som indikerer at de to MOFene har lik eller lignende struktur. Produktet av syntese Q109 er blitt undersøkt med flere teknikker, herunder TGA, SEM og Elektron Mikroprobe-analyse for å fastslå hvorvidt platina er inkorporert i strukturen, samt avgjøre den termiske stabiliteten til MOFen.

Den termiske stabiliteten til MOFen har vist seg å være imponerende i MOF-sammenheng. MOFen ser ut til å dekomponere termisk først rundt 400 °C. Til sammenligning dekomponerer UiO-67 rundt 350 °C, noe som også er svært høy temperatur for en MOF.

Analysene så langt indikerer at prøven inneholder platina i et støkiometrisk forhold til hjørnesteinen zirkonium, og at platina er jevnt fordelt i prøven. Det imidlertid ikke mulig å avgjøre hvor i strukturen platina eventuelt befinner seg før strukturen til MOFen er fastslått. Som det blir påpekt i kapitlet om metallorganiske komplekser dannes det KCl når  $K_2PtCl_6$  koordinerer til 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarboksylysyre. Analysene av Q109 viser at det finnes KCl i prøven, noe som indikerer at koordinasjon har funnet sted. KCl er imidlertid også kilden til enkelte problemer med analysene, da det forvansker prosessen med å etablere hvor mye klor som finnes i strukturen. Det arbeides fortsatt med ytterligere karakterisering av MOFen

### 3.5 Referanser

- <sup>i</sup> Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* 4<sup>th</sup> ed; Wiley: **2005**; 47-49, 69-71
- <sup>ii</sup> Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127-1129
- <sup>iii</sup> Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Nature* **1999**, *402*, 276-279
- <sup>iv</sup> James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288
- <sup>v</sup> Bailar Jr., J. C. *Prep. Inorg. Reactions* **1964**, *1*, 1-27
- <sup>vi</sup> Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*(15), 5962-5964
- <sup>vii</sup> Subramanian, S.; Zaworotko, M. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *334*, 2127-2128
- <sup>viii</sup> Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*(6558), 703-6
- <sup>ix</sup> Venkatamaran, D.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600-11601
- <sup>x</sup> Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375
- <sup>xi</sup> Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469-472
- <sup>xii</sup> Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* 2 ed.; Wiley-VCH: **2007**; p 200-204
- <sup>xiii</sup> Moulijn, J. A.; Makkee, M.; van Diepen, A. *Chemical Process Technology* Wiley: **2001**
- <sup>xiv</sup> <http://www.iza-structure.org/databases/> (18.06.2009)
- <sup>xv</sup> Ross, D.K. *Vacuum* **2006**, *80*, 1084-1089
- <sup>xvi</sup> Lo, S. M-F.; Chui, S. S-Y.; Shek, L-Y.; Lin, Z.; Zhang, X. X.; Wen, G-h.; Williams, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6293-6294
- <sup>xvii</sup> Kitaura, R.; Iwahori, F.; Matsuda, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kobayashi, T. C.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6522-6524
- <sup>xviii</sup> Seki, K. *Chem. Commun.* **2001**, 1496-1497
- <sup>xix</sup> [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8a/Young\\_Diffraction.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8a/Young_Diffraction.png) (18.06.09)
- <sup>xx</sup> Szeto, K. C.; Lillerud, K. P.; Tilset, M.; Bjørgen, M.; Prestipino, C.; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 21509-21520
- <sup>xxi</sup> Szeto, K. C.; Kongshaug, K. O.; Jakobsen, S.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Dalton Trans.* **2008**, 2054-2060
- <sup>xxii</sup> Hafizovic, J.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, 414-416
- <sup>xxiii</sup> Hafizovic Cavka, J.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(42), 13850-13851.

# Konklusjon

I oppgaven er det blitt jobbet flere ulike tema som hadde hver sine delmål.

I den første delen av oppgaven var målet å syntetisere ligander og andre reaktanter for bruk i MOF-synteser. Det ble her syntetisert flere ligander etter kjente syntesemetoder, og en syntesemethode for en ny type MOF-aktuell linker ble utforsket.

I den andre delen av oppgaven var målet å syntetiseres Pt(IV)-komplekser av kjente ligander for bruk i MOF-syntese. Det ble her gjort en systematisk undersøkelse av en rekke Pt(IV)-komplekser av ligander som er tilgjengelige i gruppen. Denne undersøkelsen gir et verdifullt innblikk i reaksjonsmønsteret til platinakildene som ble benyttet overfor ligandtypene som brukes i gruppen, og erfaringene herfra vil kunne brukes for å planlegge MOF-aktiviteten rundt Pt(IV) fremover.

Målet i den tredje delen av oppgaven var å syntetisere en ny MOF med Pt(IV). Tatt i betraktning MOFs uforutsigbare natur, var det ikke gitt at dette kom til å bli vellykket da prosjektet ble innledet. En rekke MOF-systemer ble utforsket i oppgaven med varierende resultater. Flere av systemene som ble utforsket har stort potensiale, men verdien og interessen for disse trekkes ned på grunn av dårlig reproduserbarhet i systemet eller dårlig selektivitet med hensyn på krystallstrukturen som dannes. Mot slutten av oppgaven lyktes det å etablere et MOF-system som så langt ser ut til å inneholde Pt(IV).

Kort oppsummert er det blitt oppnådd tilfredsstillende resultater under alle delmålene i oppgaven, og informasjonen og kunnskapen som er blitt opparbeidet i løpet av oppgaven utgjør et nyttig tillegg til den samlede kunnskapen i katalysegruppen om temaene MOF og Pt(IV).



# **VEDLEGG**

**Vedlegg til kapittel 1 – Organiske synteser**

**Vedlegg til kapittel 2 – Metallorganiske komplekser**

**Bipyridiner**

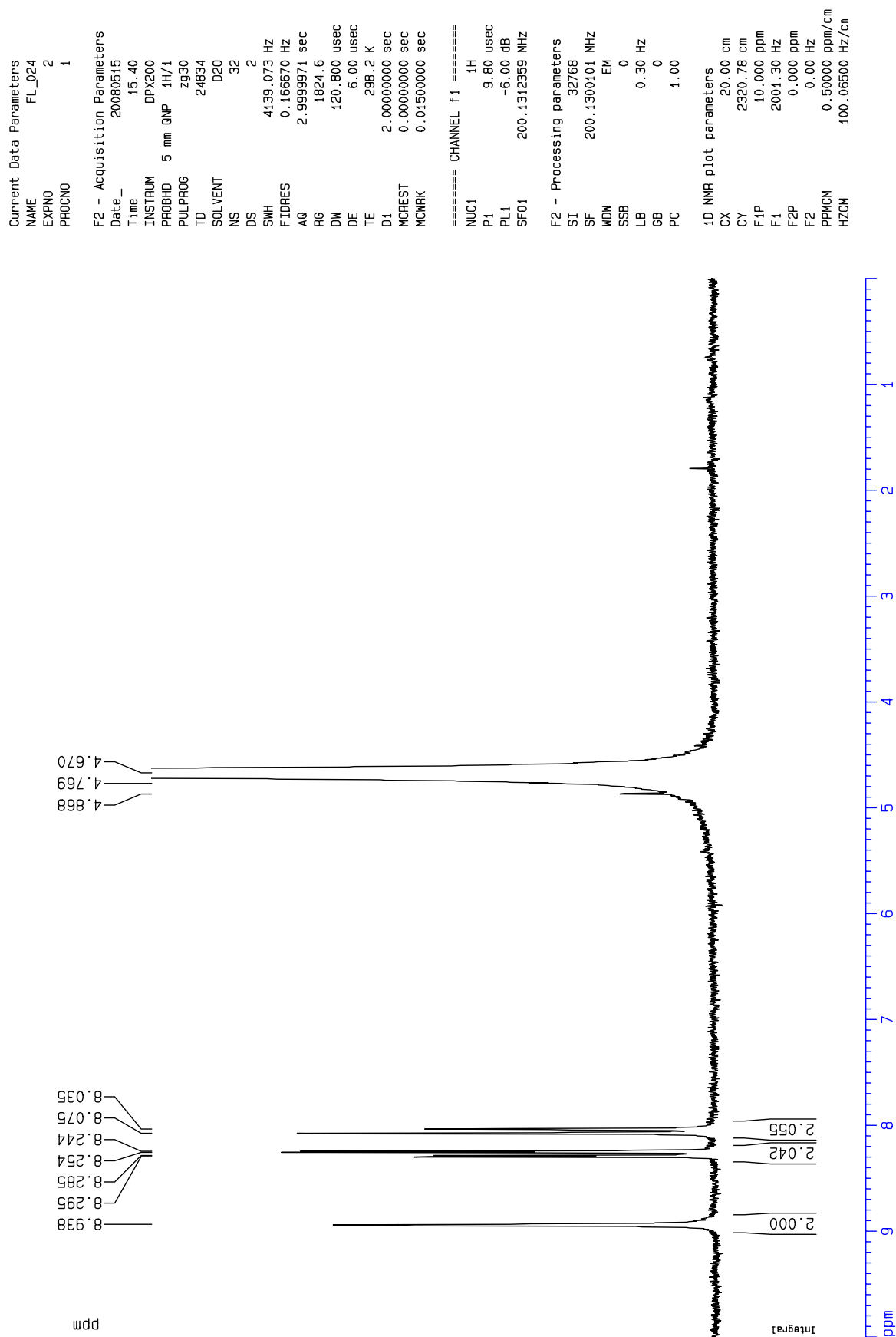
**Fenantroliner**

**Vedlegg til kapittel 3 - MOF**

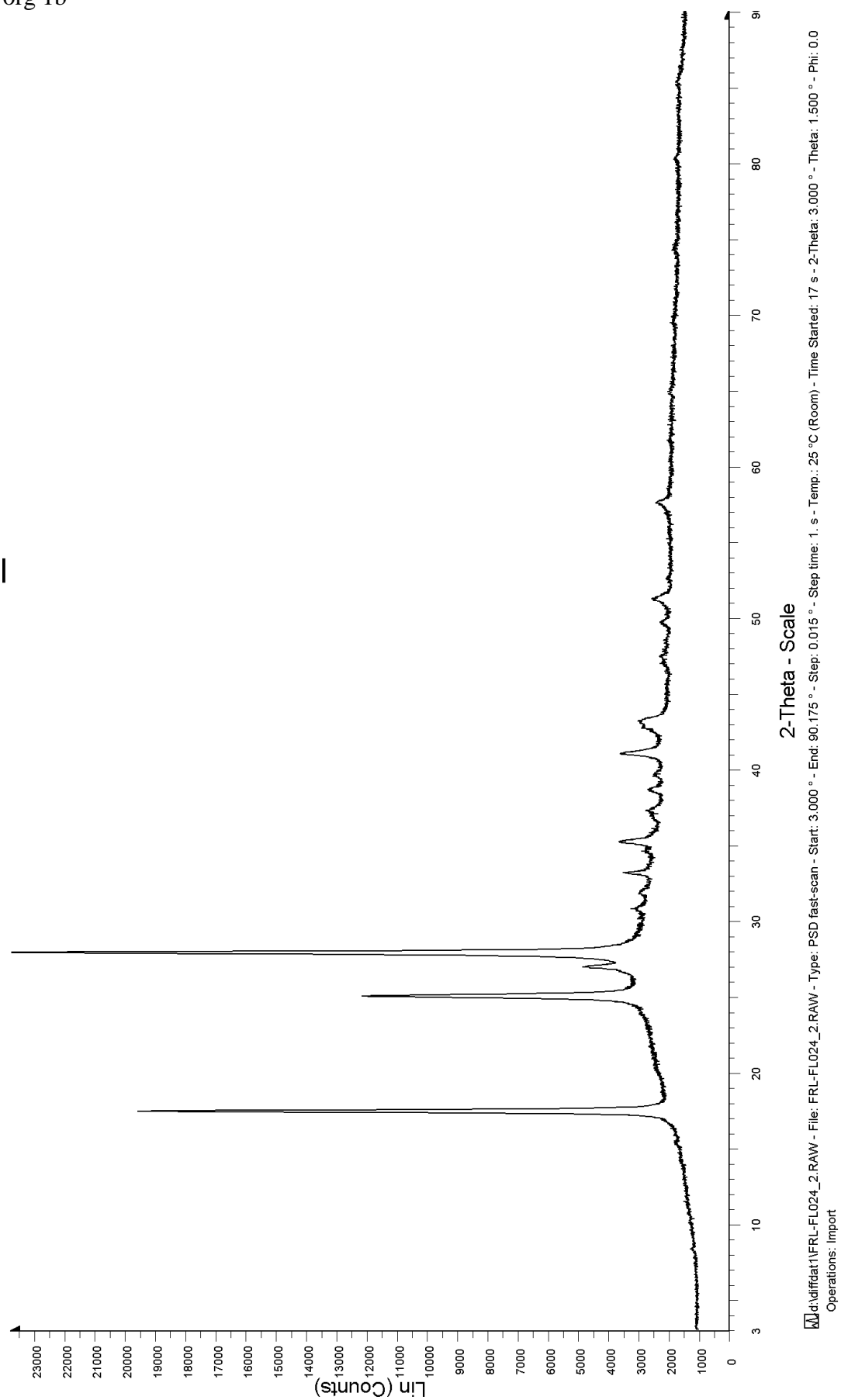
# Vedlegg til kapittel 1

## Organiske synteser

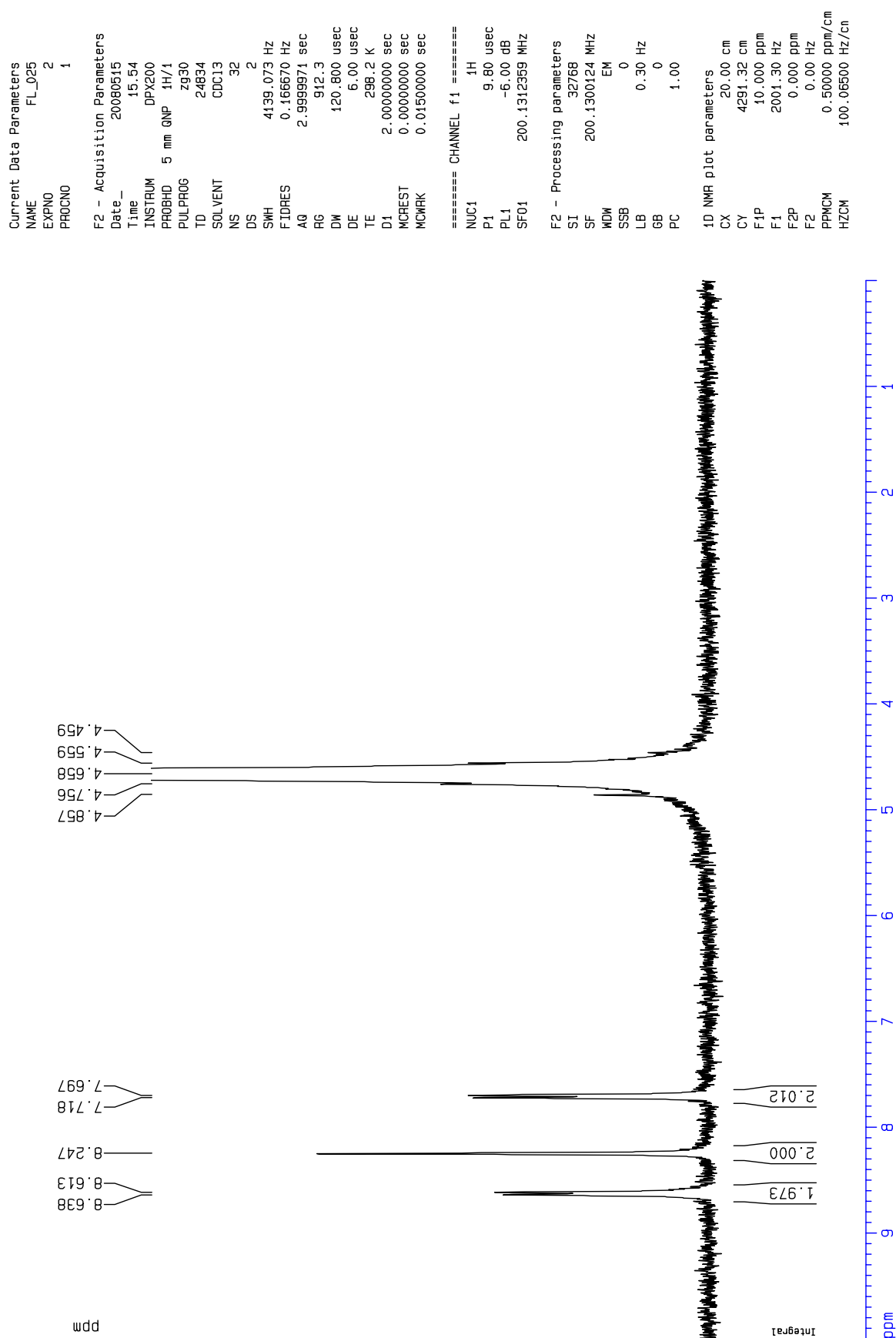
# org 1a



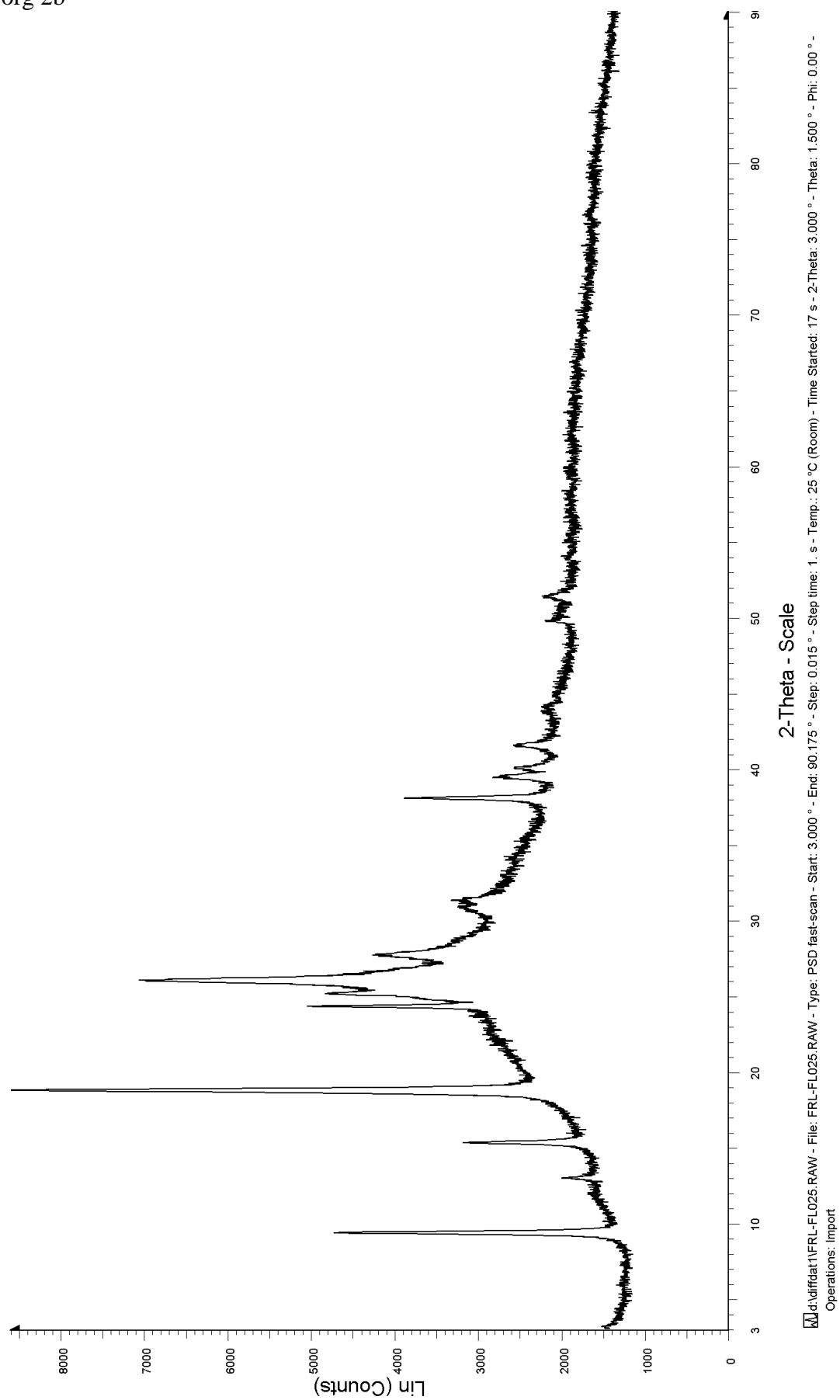
org 1b



org 2a



org 2b



org 3a

```

Current Data Parameters
NAME      FL_063
EXPNO     10
PROCNO    1

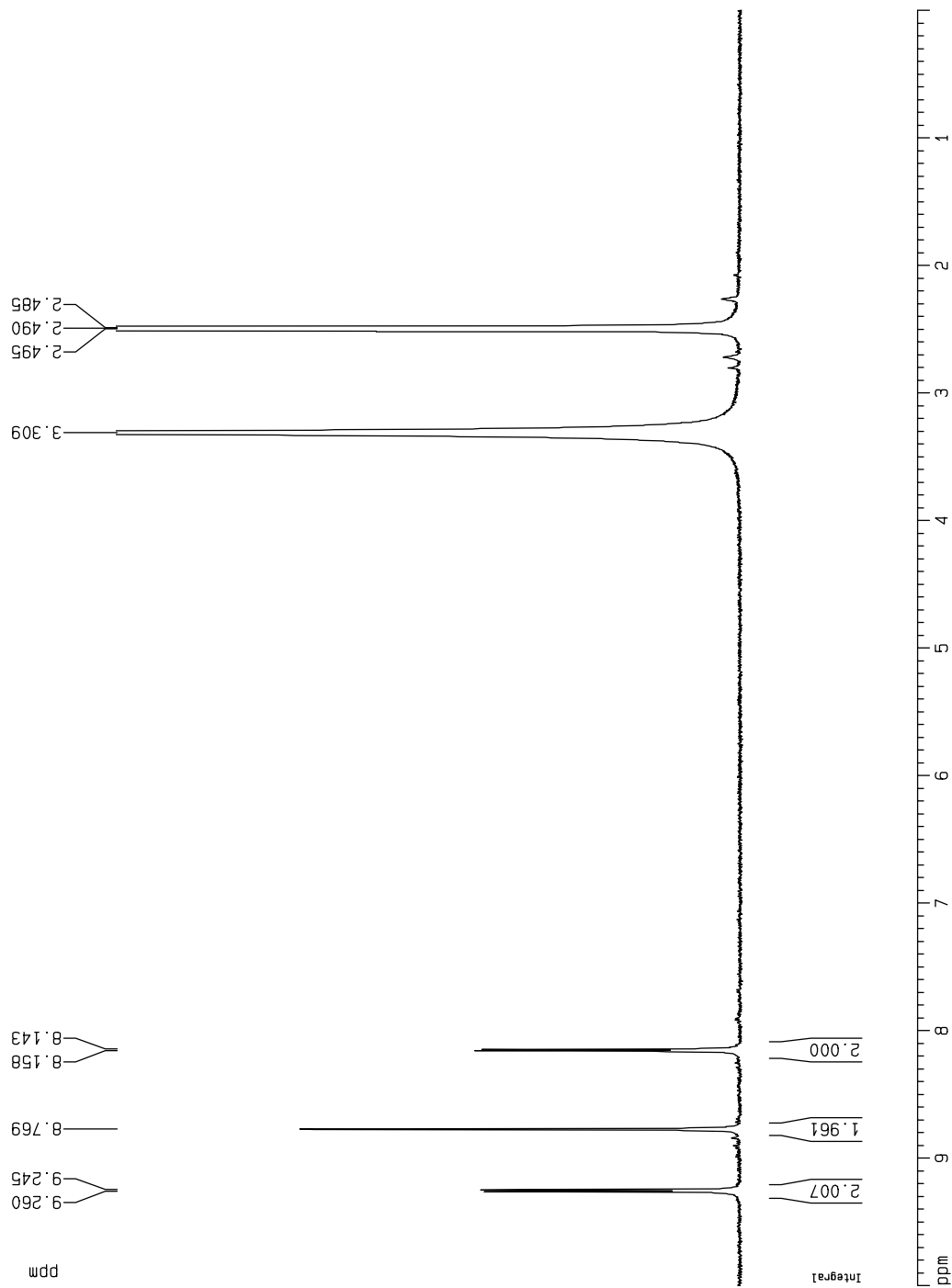
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20090131
Time      17.32
INSTRUM   DPX300
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         32
DS         2
SWH        6172.839 Hz
FIDRES     0.094190 Hz
AQ         5.3084660 sec
RG         1290.2
DW         81.000 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         10.00 usec
PL1        -6.00 dB
SF01       300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         300.1300043 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         21.50 cm
CY         49.47 cm
F1P        10.000 ppm
F1         3001.30 Hz
F2P        0.000 ppm
F2         0.00 Hz
PPMCM      0.46512 ppm/cm
HZCM       139.59535 Hz/cm

```



org 4a

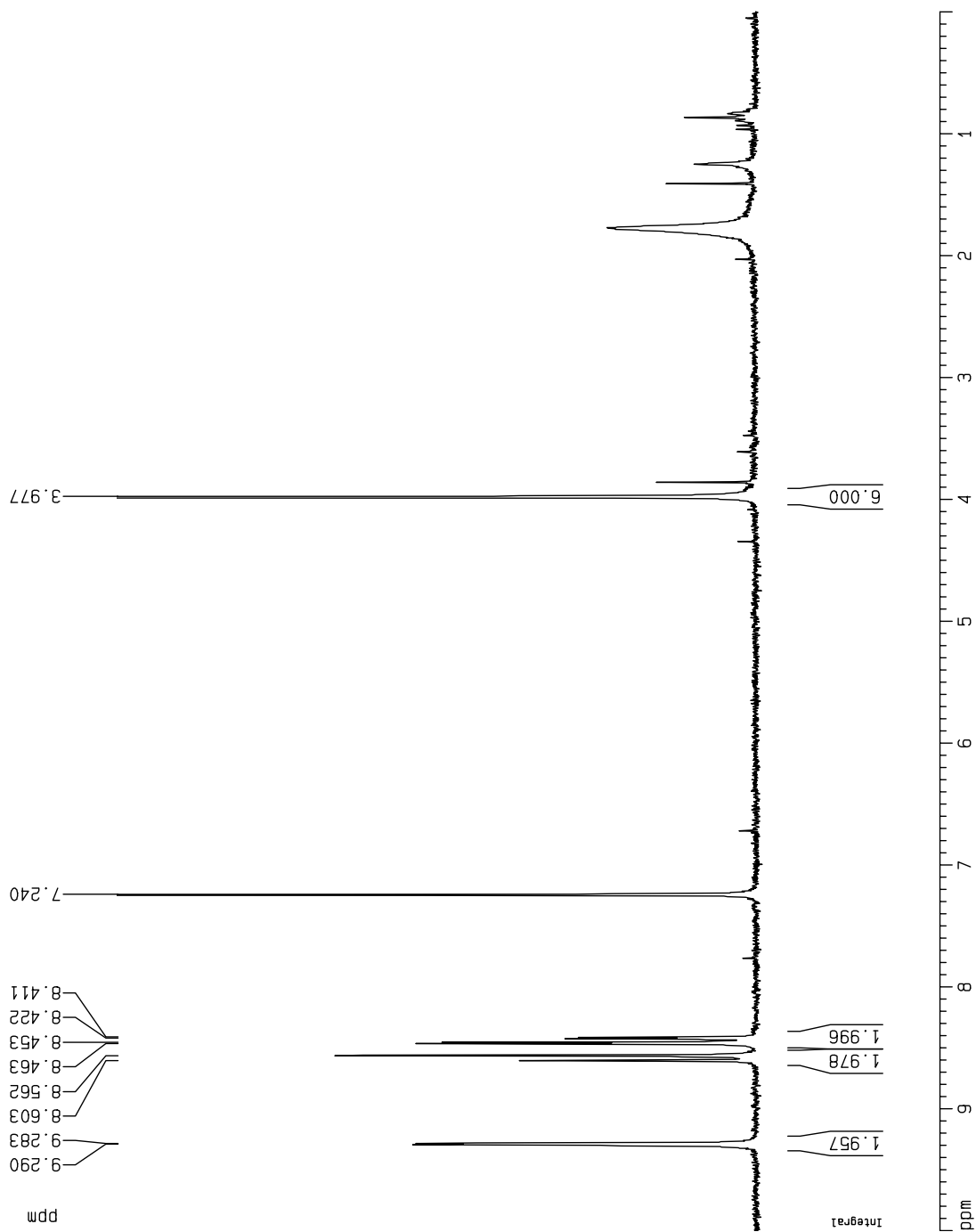
Current Data Parameters  
 NAME FL\_028  
 EXPNO 2  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20090617  
 Time 20.39  
 INSTRUM DPX200  
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
 PULPROG zg30  
 TD 24834  
 SOLVENT CDC13  
 NS 32  
 DS 2  
 SWH 4139.073 Hz  
 FIDRES 0.166670 Hz  
 AQ 2.9959971 sec  
 RG 5792.6  
 DW 120.800 usec  
 DE 5.00 usec  
 TE 298.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCMRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 9.80 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 200.1312359 MHz

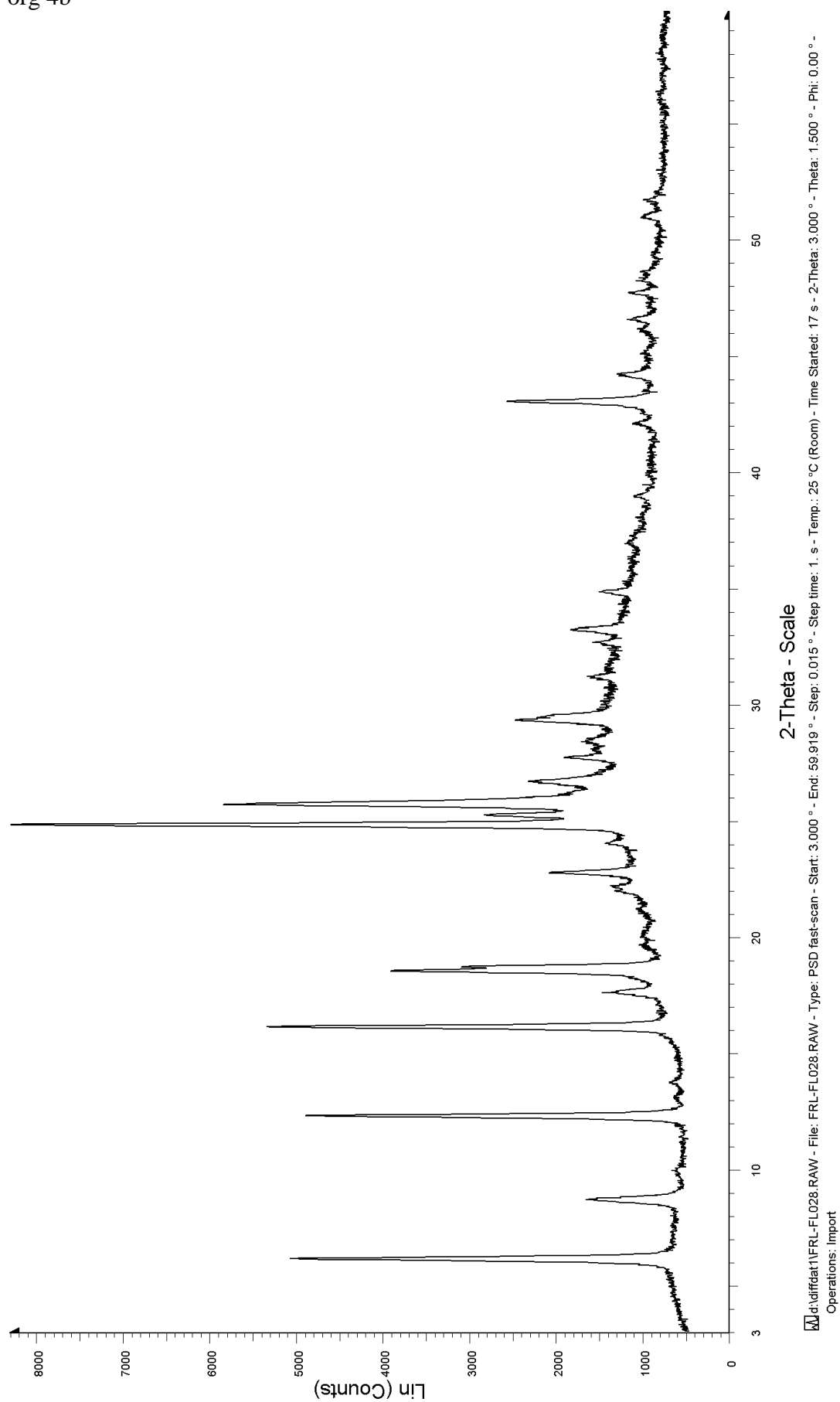
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 200.1300124 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 CY 63.32 cm  
 F1P 10.000 ppm  
 F1 2001.30 Hz  
 F2P 0.000 ppm  
 F2 0.00 Hz  
 PPMCM 0.50000 ppm/cm  
 HZCM 100.06500 Hz/cm





org 4b



org 5a

```

Current Data Parameters
NAME      FL_035
EXPNO     1
PROCNO    1

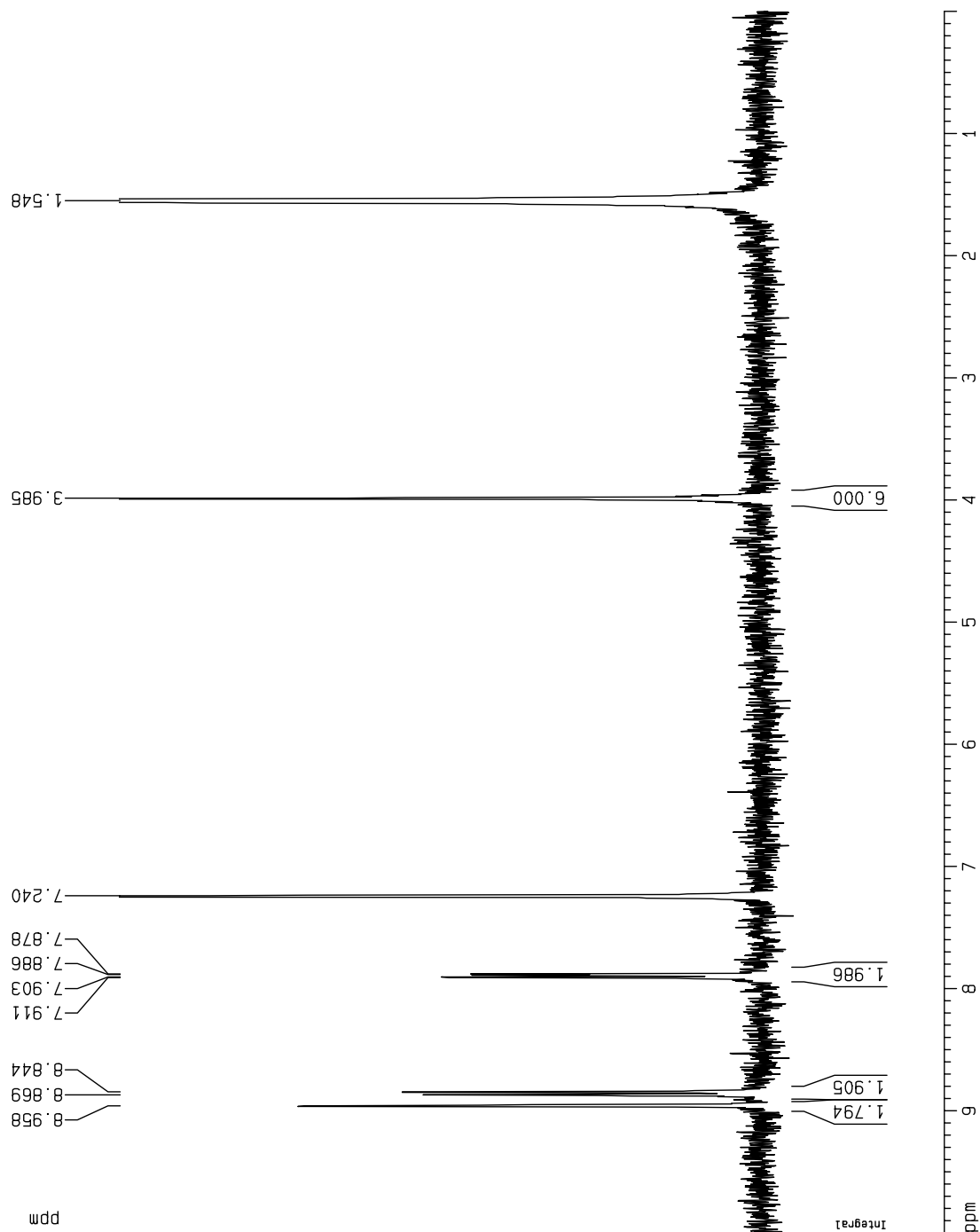
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20081013
Time      14.24
INSTRUM   DPX200
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         24834
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        4139.073 Hz
FIDRES     0.166670 Hz
AQ         2.9999971 sec
RG         9195.2
DM         120.800 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
MCREST     0.00000000 sec
MCMRK      0.01500000 sec

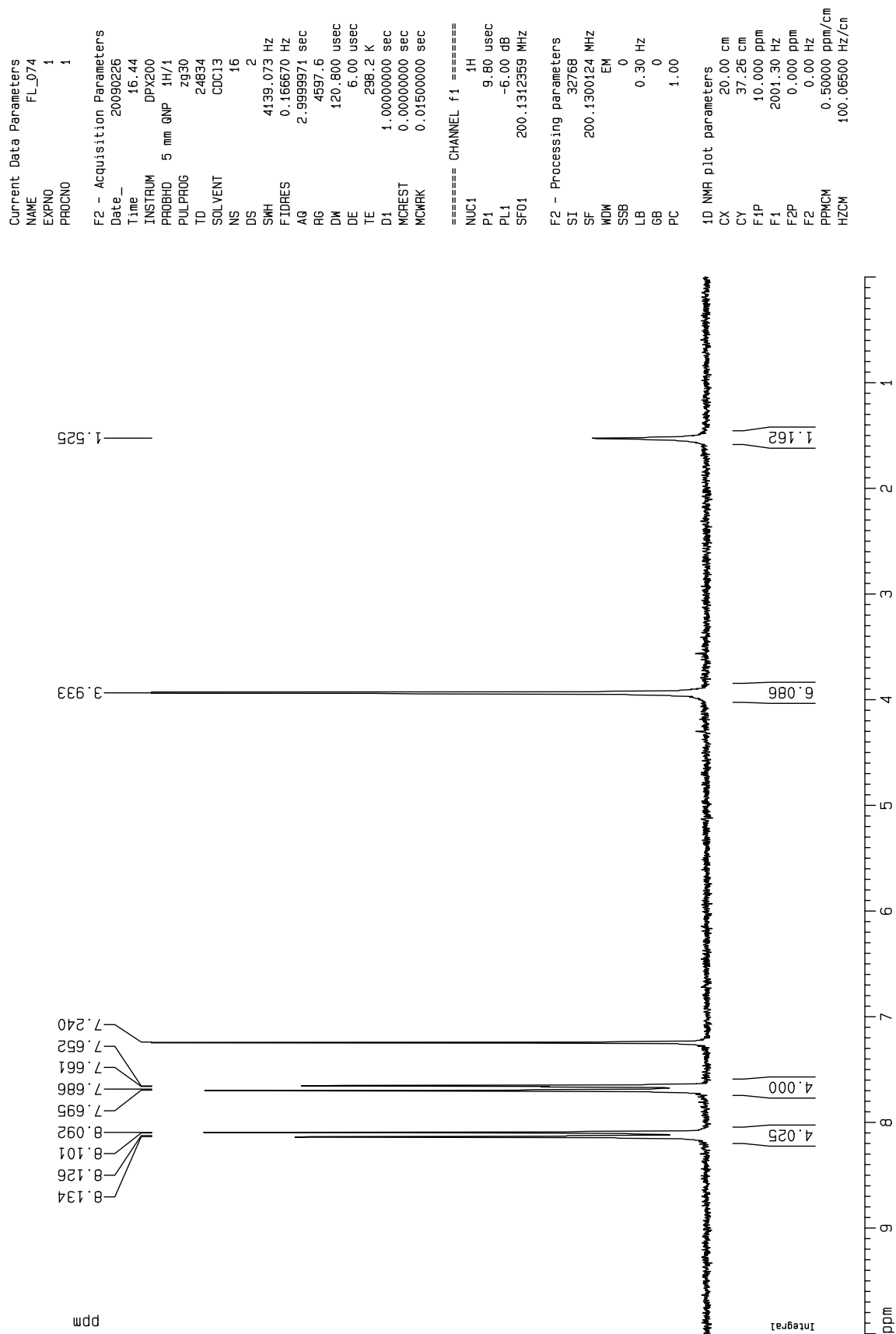
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PL1        -6.00 dB
SF01       200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         200.1300124 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
CY         74.08 cm
F1P        10.000 ppm
F1         2001.30 Hz
F2P        0.000 ppm
F2         0.00 Hz
PPMCM      0.50000 ppm/cm
HZCM       100.06500 Hz/cm

```





org 7a

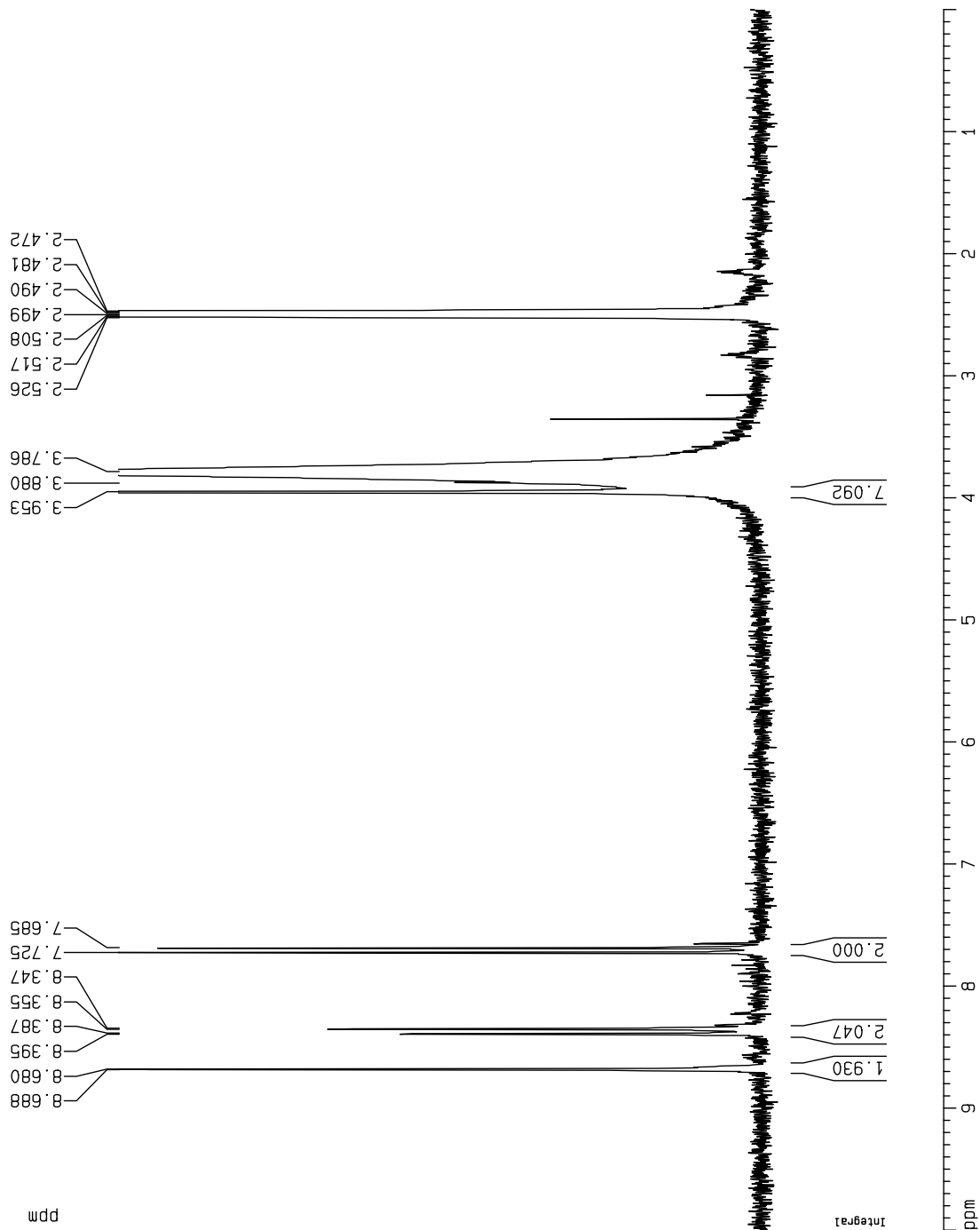
Current Data Parameters  
NAME FL\_077  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090303  
Time 10.17  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 16  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 4096  
DE 120.800 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCMRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312369 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300071 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 117.93 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 0.000 ppm  
F2 0.00 Hz  
PPMCM 0.50000 ppm/cm  
HZCM 100.06500 Hz/cm



org 8a

```

Current Data Parameters
NAME      FL_089
EXPNO     1
PROCNO    1

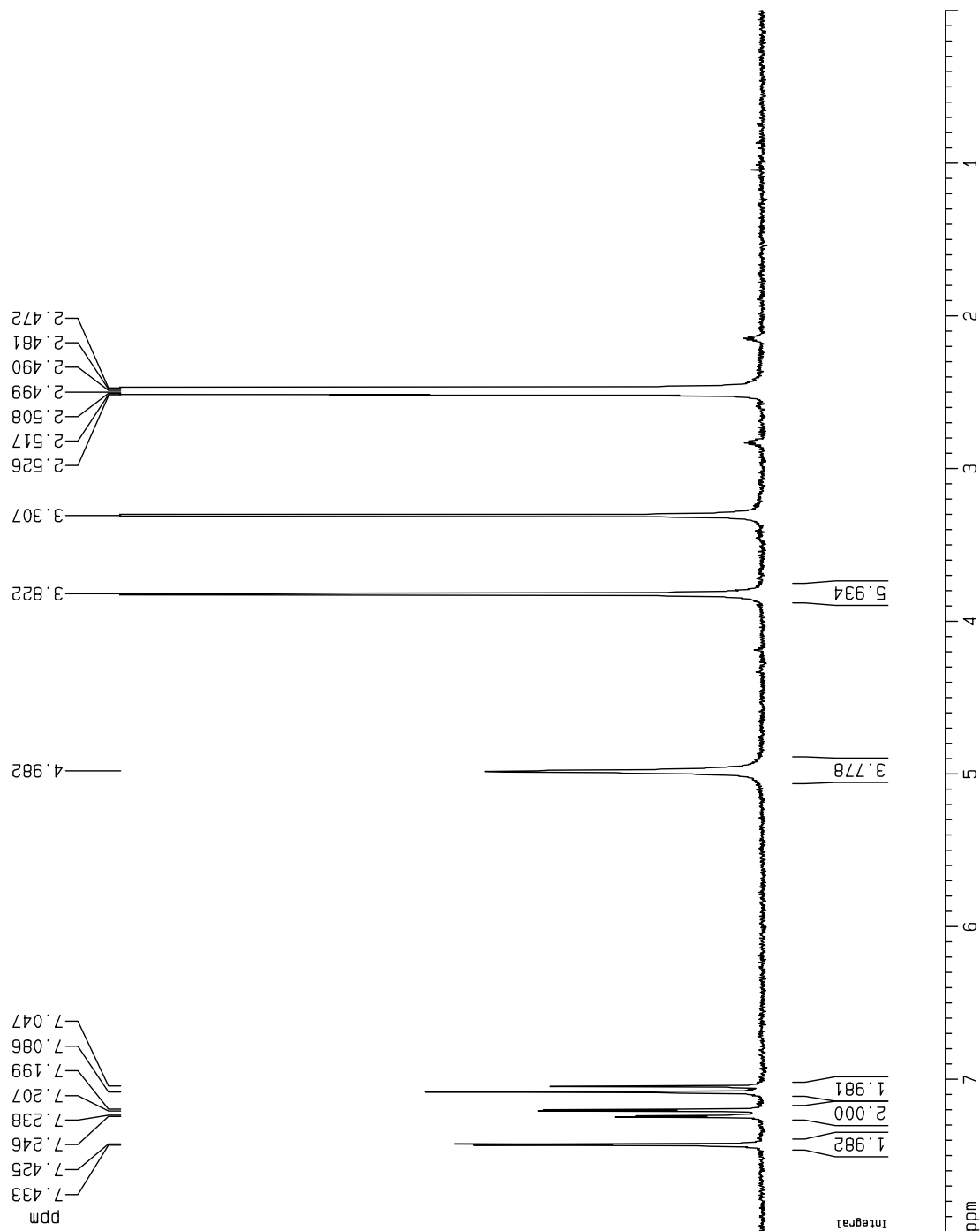
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20090504
Time      16.42
INSTRUM   DPX200
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         24834
SOLVENT   DMSO
NS         32
DS         2
SWH        4139.073 Hz
FIDRES     0.166670 Hz
AQ         2.9999971 sec
RG         4597.6
DW         120.800 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
MCREST     0.00000000 sec
MCWK      0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PL1        -6.00 dB
SF01       200.1312359 MHz

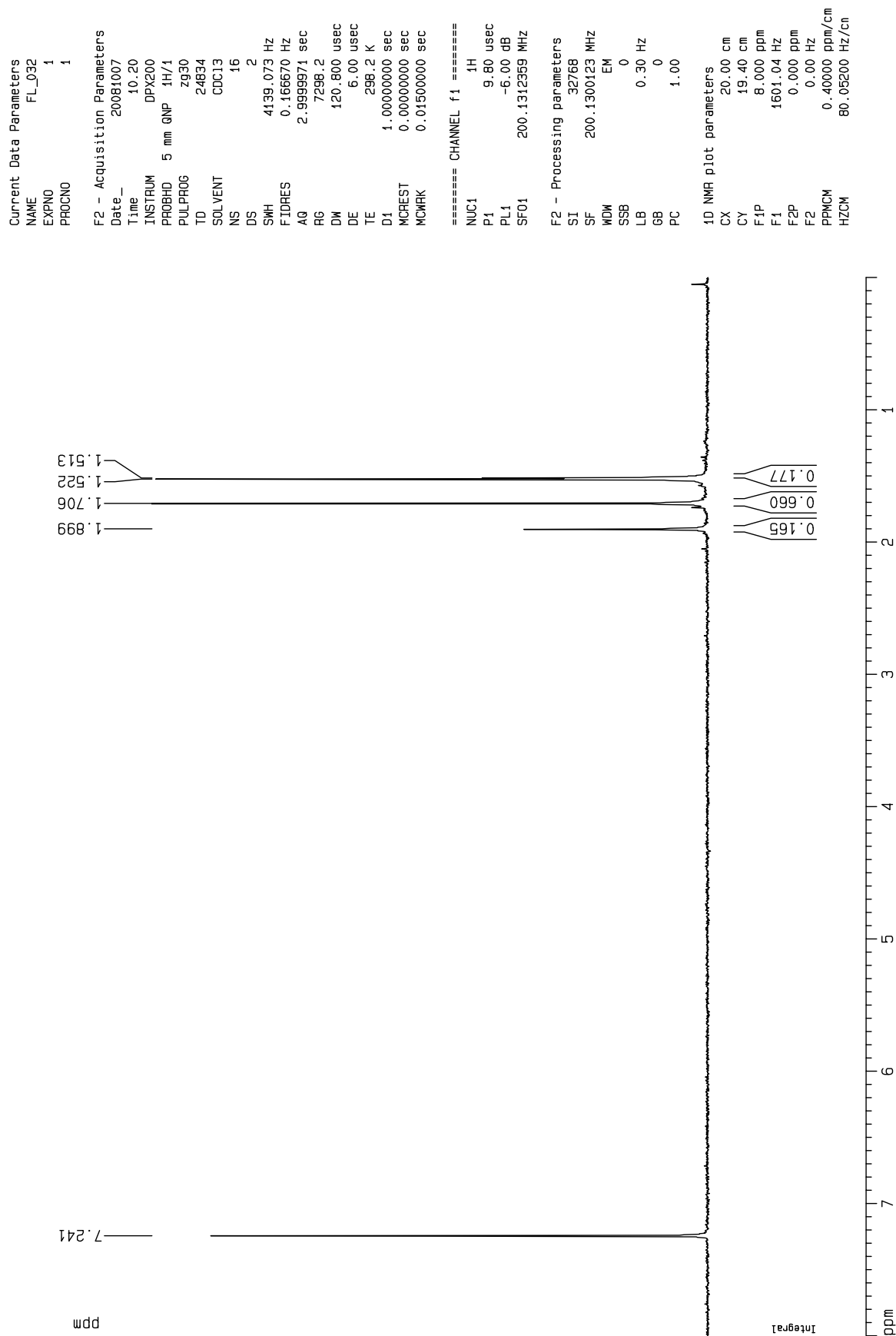
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         200.1300071 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
CY         90.05 cm
F1P        8.000 ppm
F1         1601.04 Hz
F2P        0.000 ppm
F2         0.00 Hz
PPMCM      0.40000 ppm/cm
HZCM       80.05200 Hz/cm

```



org 9a

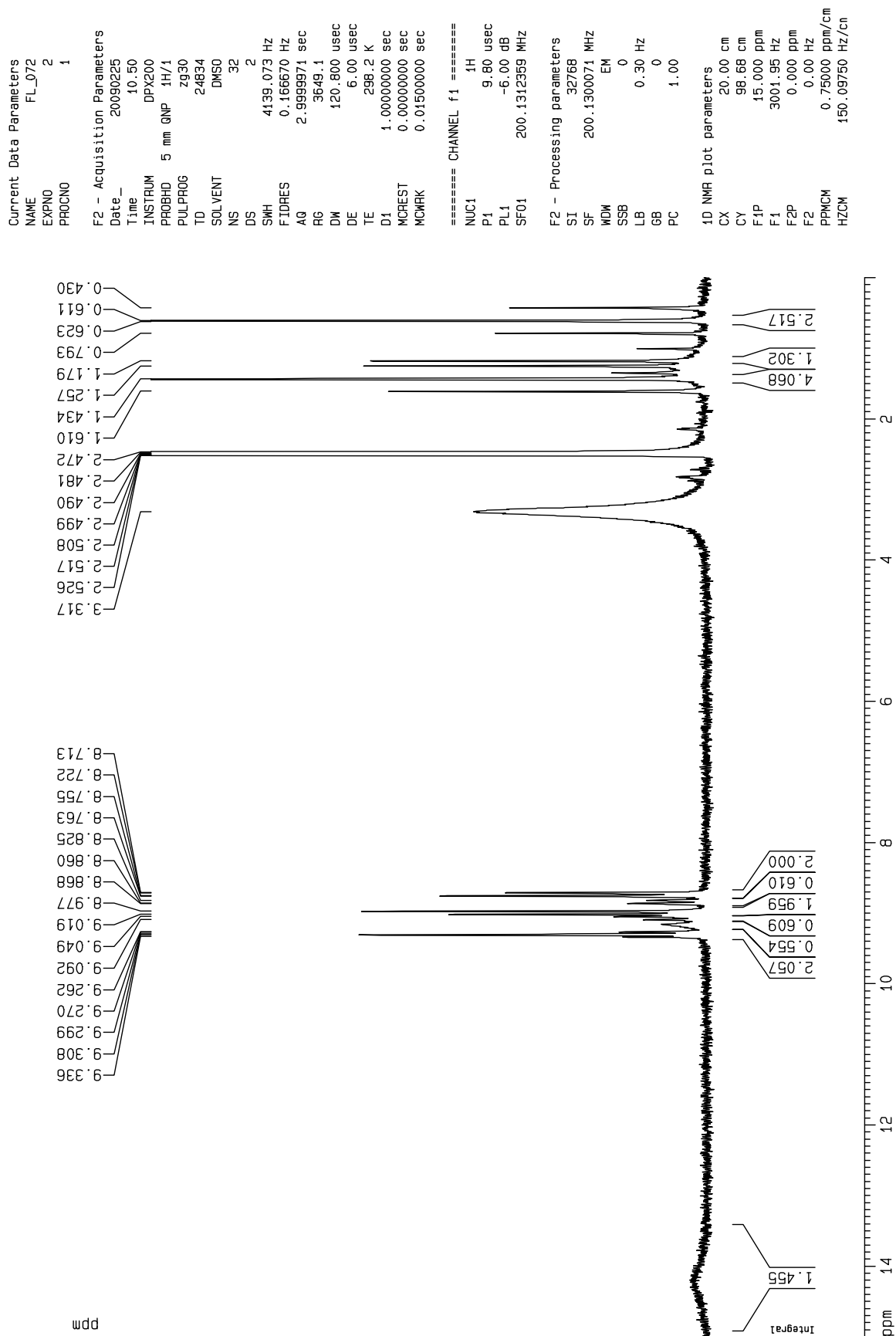


# Vedlegg til kapittel 2

## Metallorganiske komplekser

### Bipyridiner

# bipy 1a





# bipy 1b

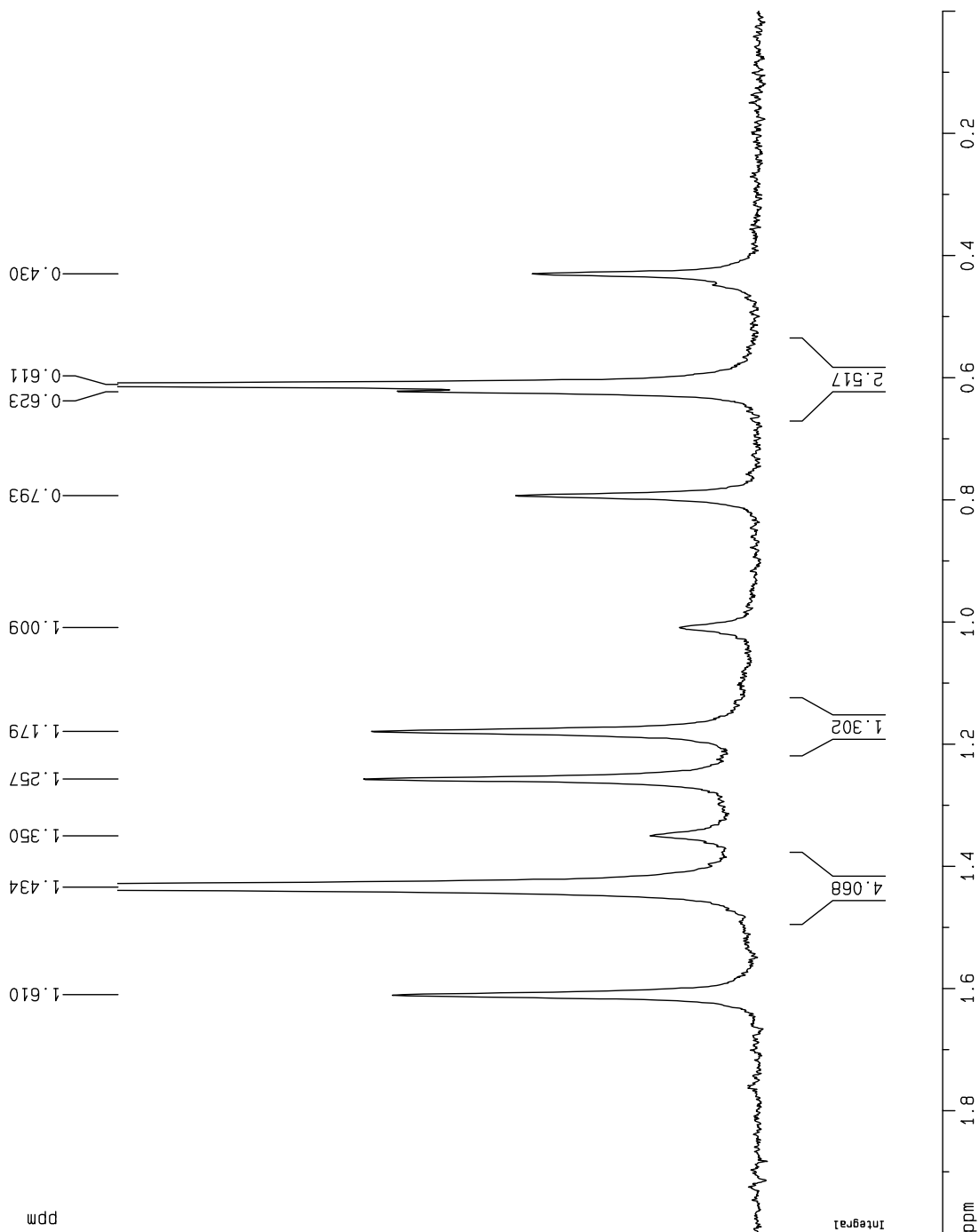
Current Data Parameters  
NAME FL\_072  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090225  
Time 10.50  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 3649.1  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300071 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 98.68 cm  
F1P 2.000 ppm  
F1 400.26 Hz  
F2P 0.000 ppm  
F2 0.00 Hz  
PPMCM 0.10000 ppm/cm  
HZCM 20.01300 Hz/cm



# bipy 1c

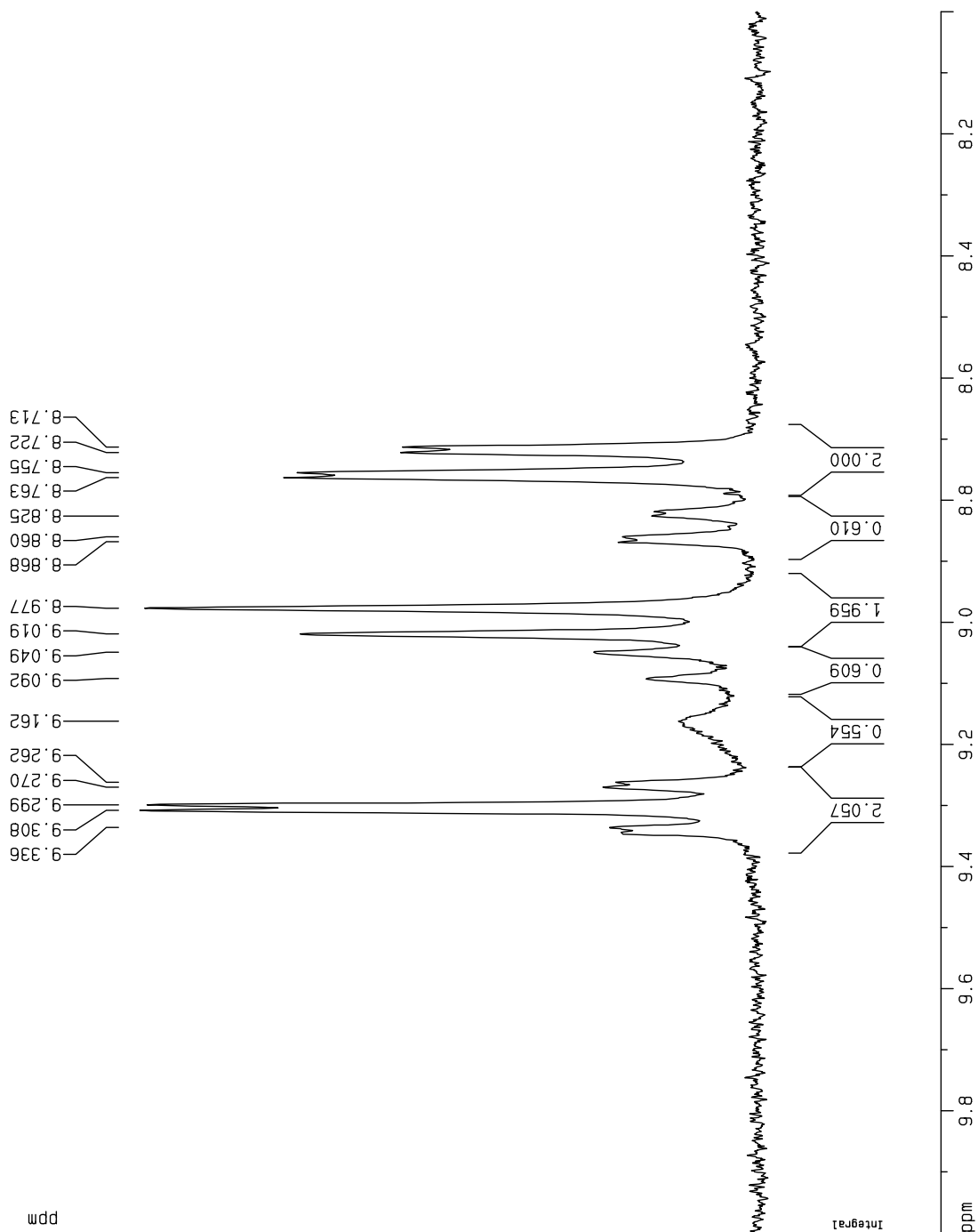
Current Data Parameters  
NAME FL\_072  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090225  
Time 10.50  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm GNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9599971 sec  
RG 3649.1  
DW 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCMRK 0.01500000 sec

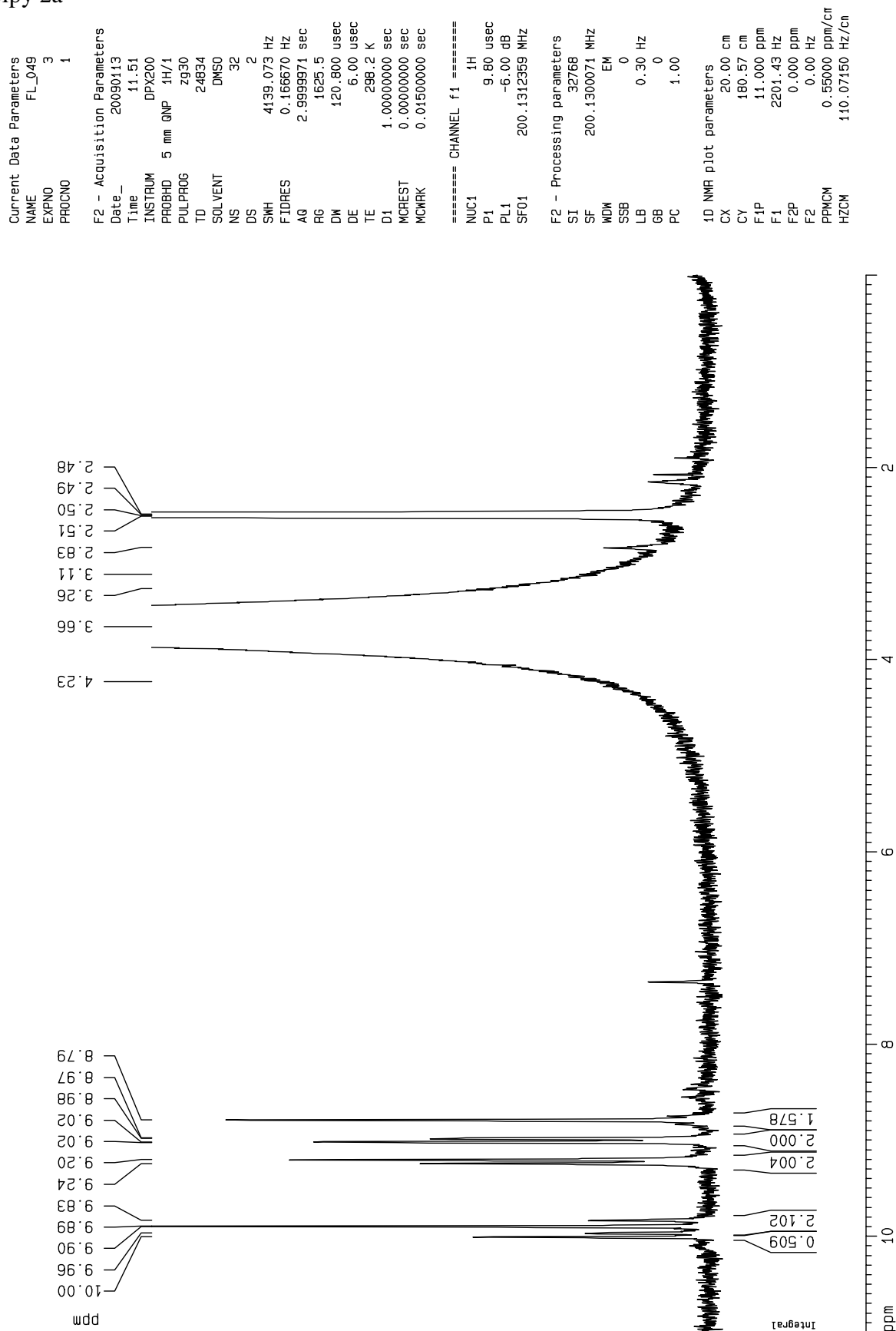
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300071 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 152.46 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 8.000 ppm  
F2 1601.04 Hz  
PPMCM 0.10000 ppm/cm  
HZCM 20.01300 Hz/cm



# bipy 2a



# bipy 2b

```

Current Data Parameters
NAME          FL_049
EXPNO         3
PROCNO        1

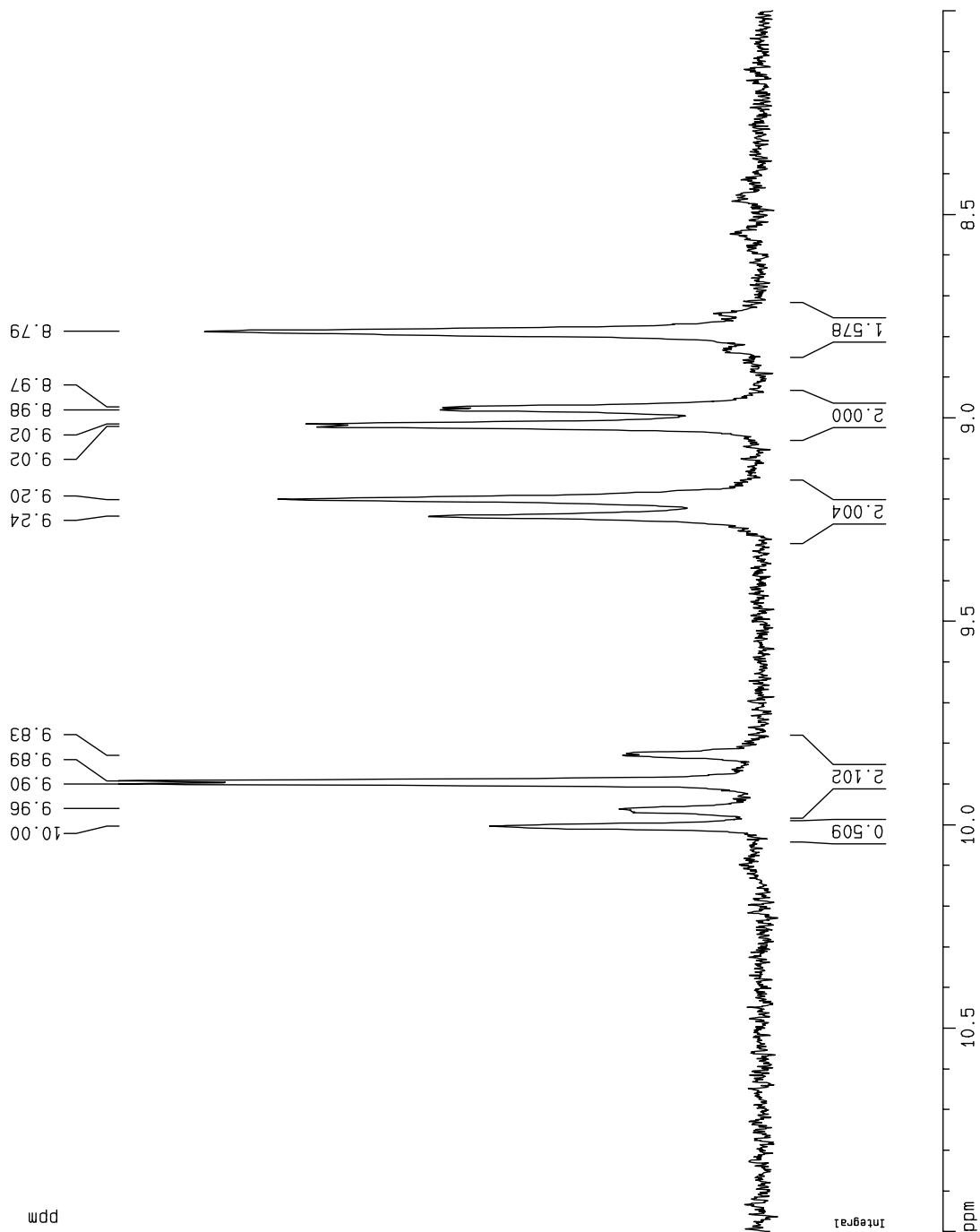
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20090113
Time          11:51
INSTRUM       DPX200
PROBHD        5 mm QNP 1H/1
PULPROG       zg30
TD            24834
SOLVENT       DMSO
NS            32
DS            2
SMH           4139.073 Hz
FIDRES        0.166670 Hz
AQ            2.9999971 sec
RG            1625.5
DM            120.800 usec
DE            6.00 usec
TE            298.2 K
D1            1.00000000 sec
MCREST        0.00000000 sec
MCWRK         0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            9.80 usec
PL1           -6.00 dB
SF01          200.1312359 MHz

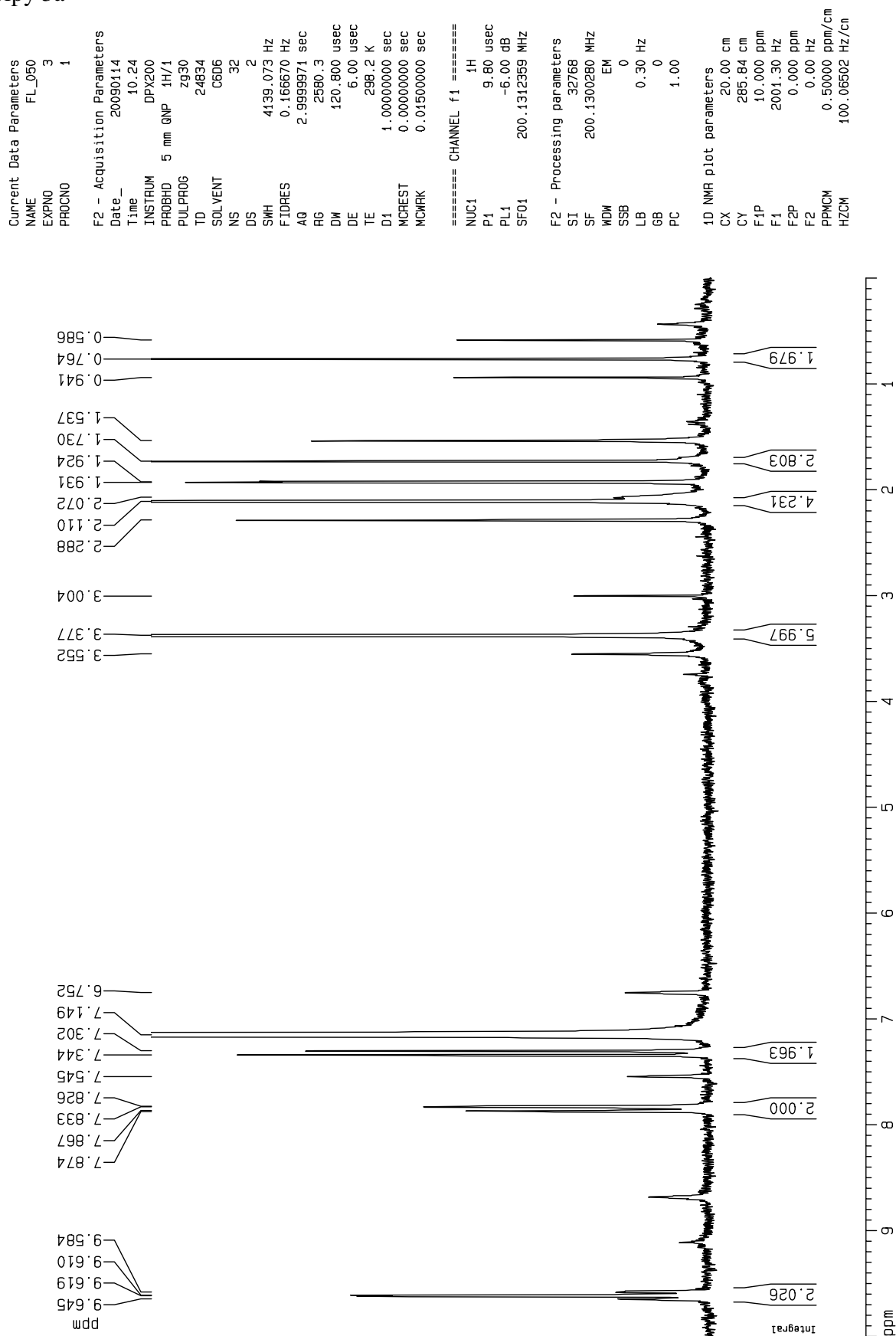
F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            200.1300071 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00

1D NMR plot parameters
CX            20.00 cm
CY            180.57 cm
F1P           11.000 ppm
F1            2201.43 Hz
F2P           8.000 ppm
F2            1601.04 Hz
PPMCM         0.15000 ppm/cm
HZCM          30.01950 Hz/cm

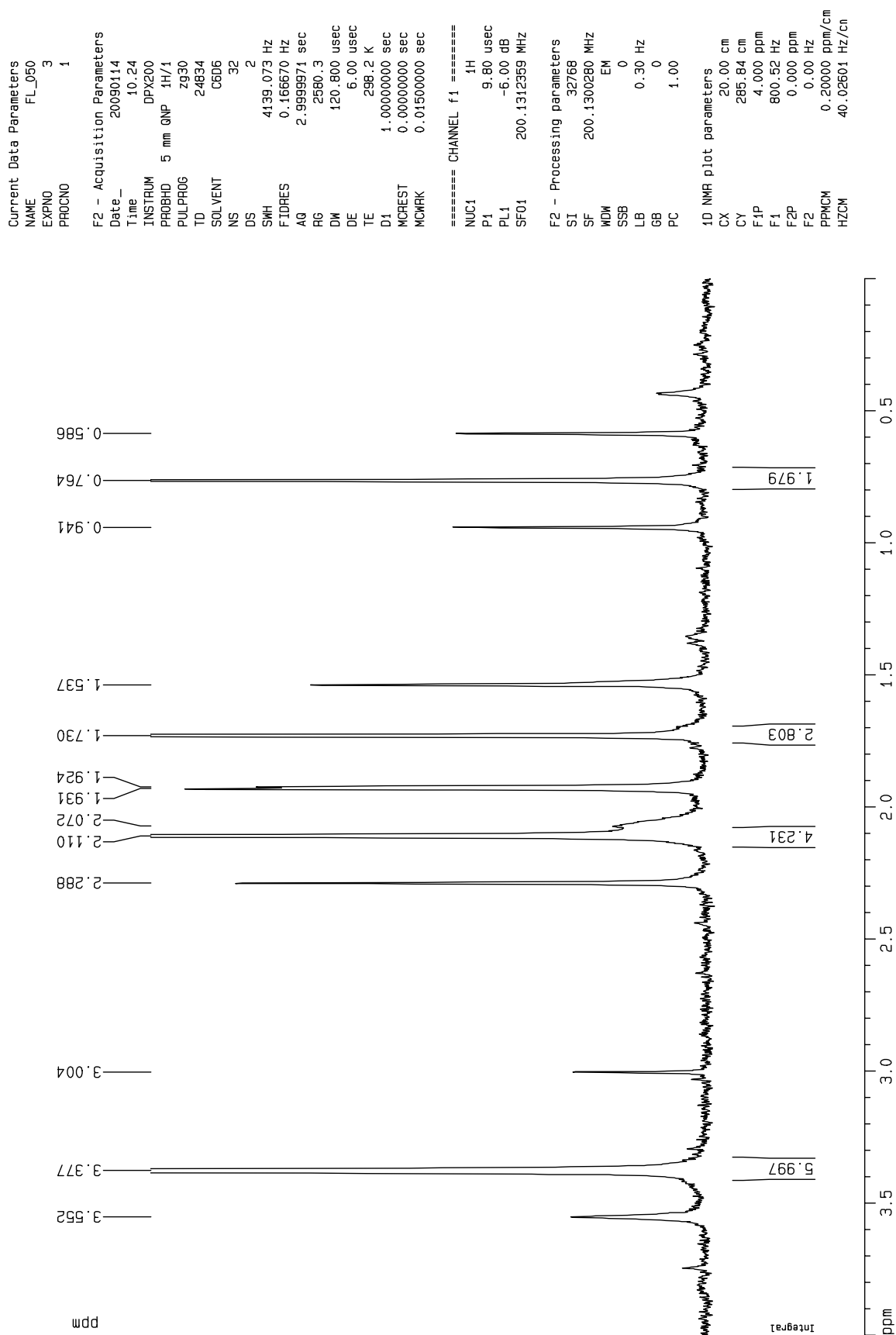
```



# bipy 3a



# bipy 3b



# bipy 3c

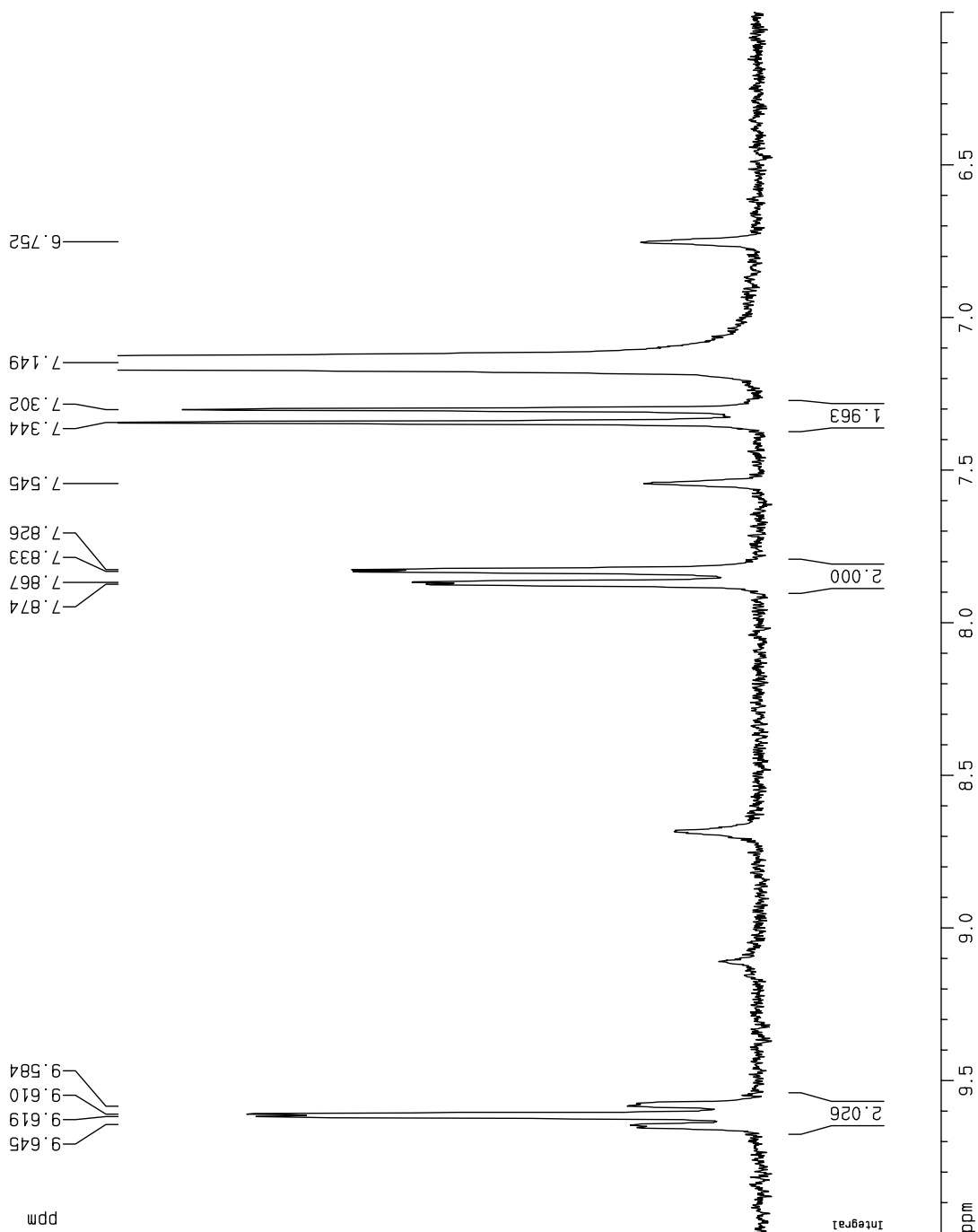
Current Data Parameters  
 NAME FL\_050  
 EXPNO 3  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20090114  
 Time 10.24  
 INSTRUM DPX200  
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
 PULPROG zg30  
 TD 24834  
 SOLVENT C6D6  
 NS 32  
 DS 2  
 SWH 4139.073 Hz  
 FIDRES 0.166670 Hz  
 AQ 2.9999971 sec  
 RG 2580.3  
 DW 120.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 298.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCMRK 0.01500000 sec

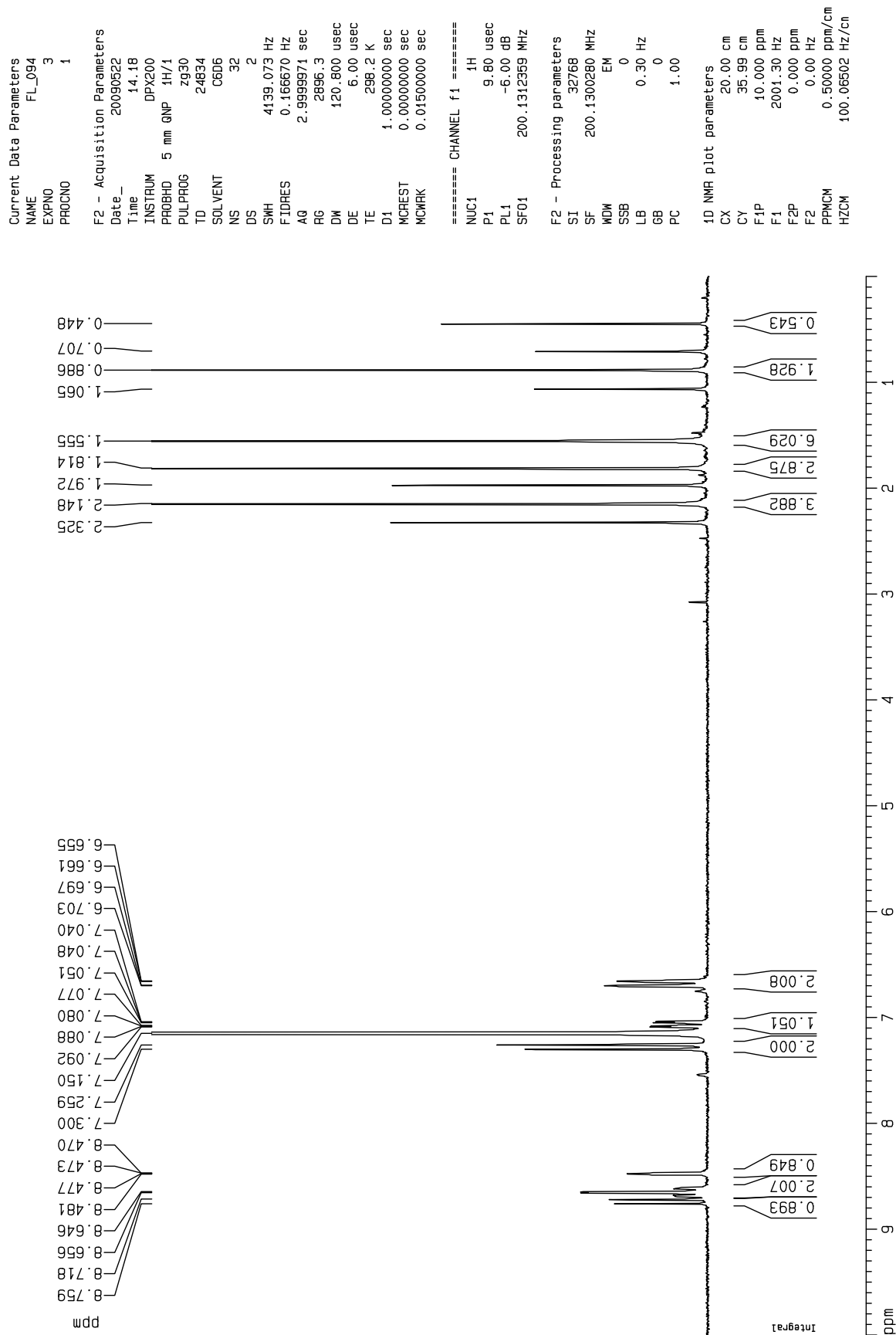
===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 9.80 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 200.1300280 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 CY 355.91 cm  
 F1P 10.000 ppm  
 F1 2001.30 Hz  
 F2P 6.000 ppm  
 F2 1200.78 Hz  
 PPMCM 0.20000 ppm/cm  
 HZCM 40.02601 Hz/cm



# bipy 4a





# bipy 4b

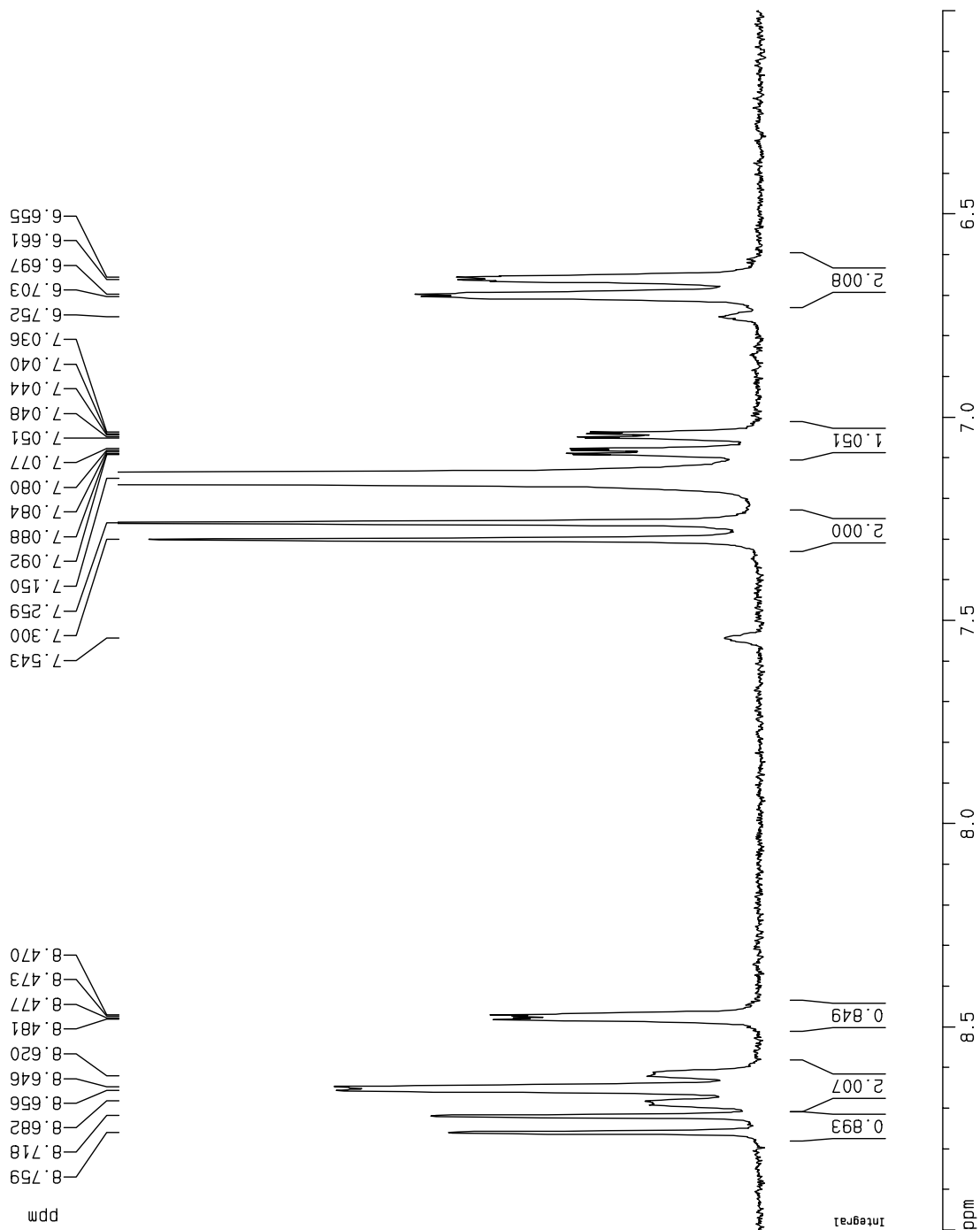
Current Data Parameters  
NAME FL\_094  
EXPNO 3  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090522  
Time 14.18  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2896.3  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWHK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300280 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 104.41 cm  
F1P 9.000 ppm  
F1 1801.17 Hz  
F2P 6.000 ppm  
F2 1200.78 Hz  
PPMCM 0.15000 ppm/cm  
HZCM 30.01950 Hz/cm



# bipy 5a

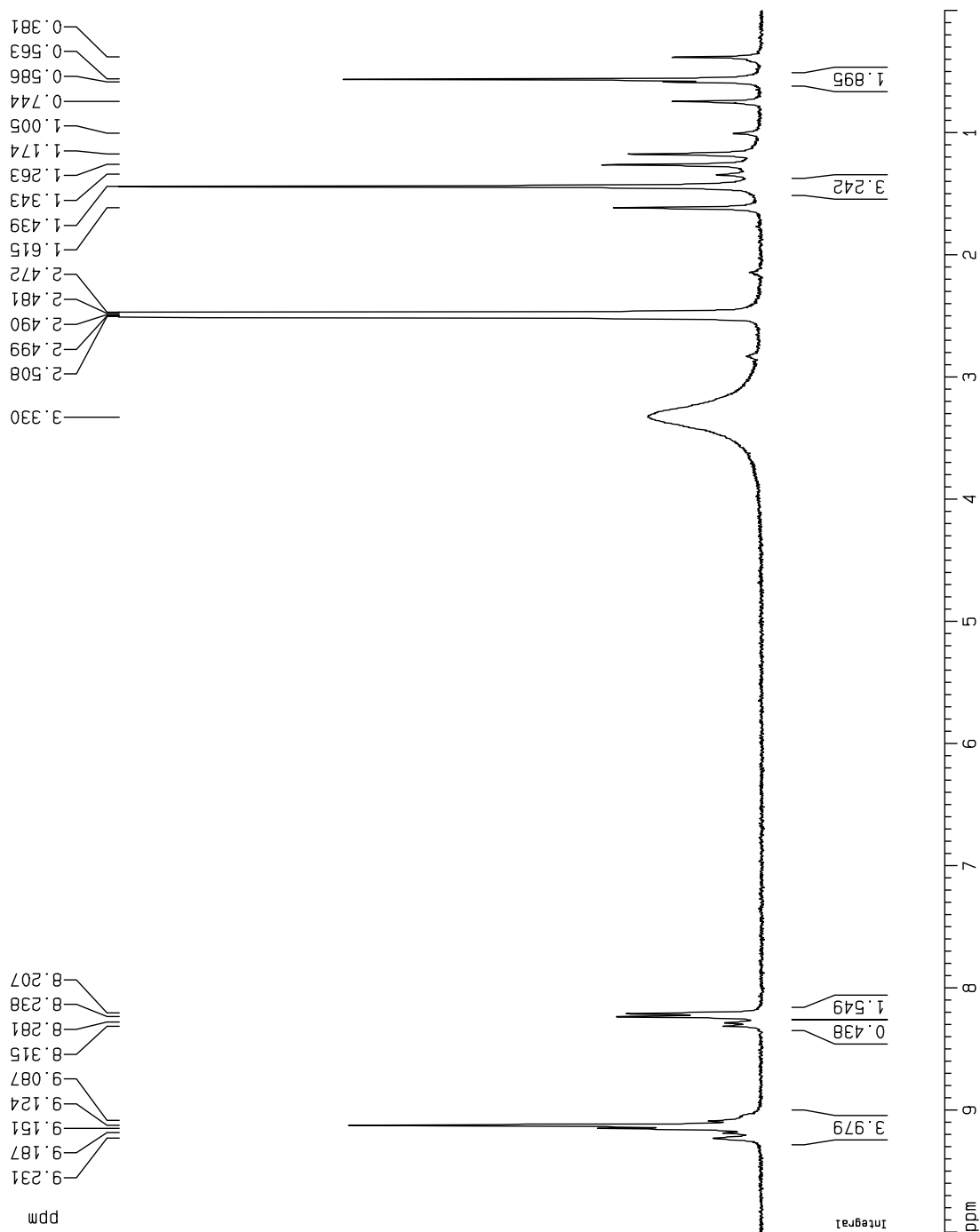
Current Data Parameters  
NAME FL\_098  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090615  
Time 17.06  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2580.3  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300071 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 31.73 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 0.000 ppm  
F2 0.00 Hz  
PPMCM 0.50000 ppm/cm  
HZCM 100.06500 Hz/cm



# bipy 5b

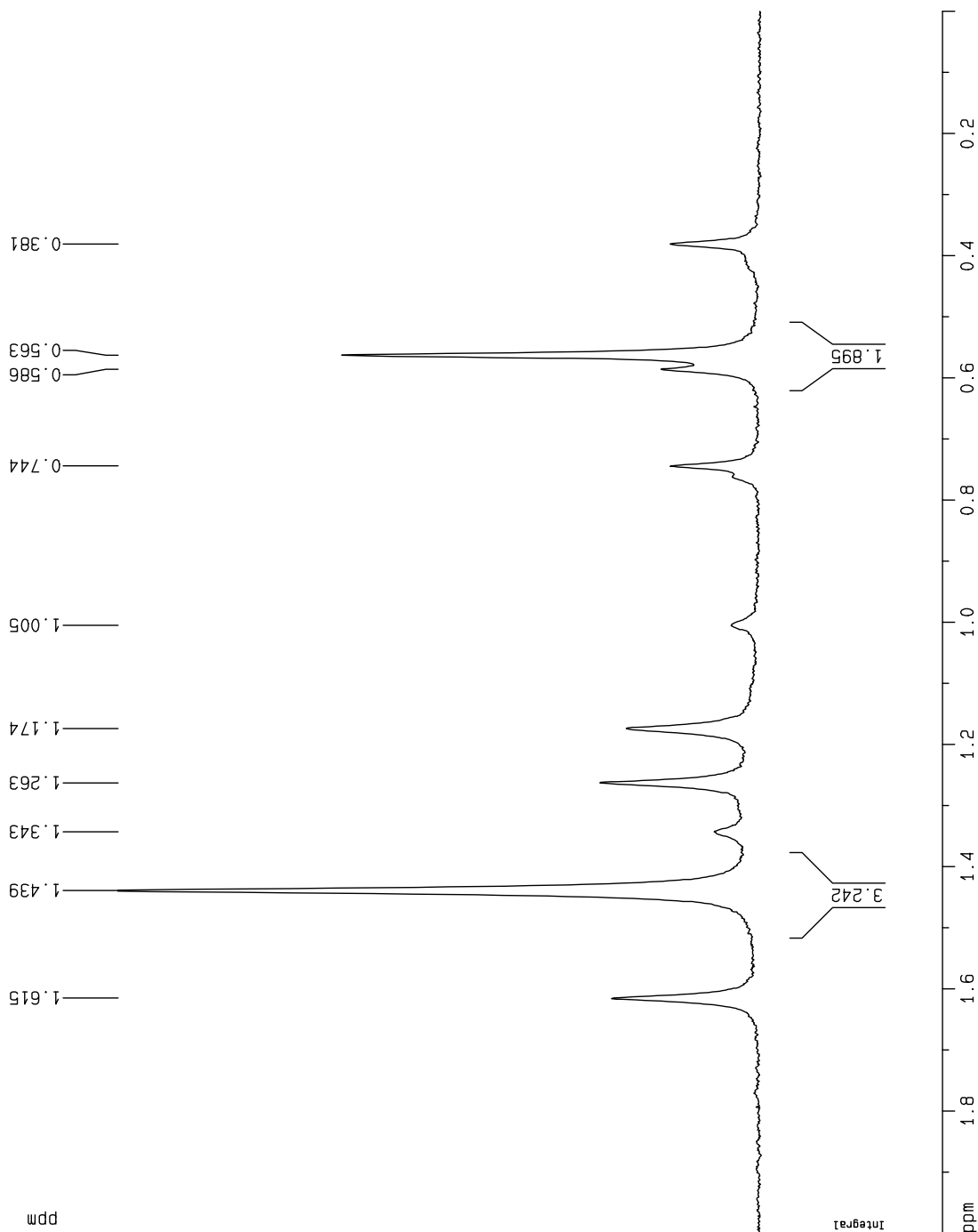
Current Data Parameters  
NAME FL\_098  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090615  
Time 17.06  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2580.3  
DW 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300071 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 31.73 cm  
F1P 2.000 ppm  
F1 400.26 Hz  
F2P 0.000 ppm  
F2 0.00 Hz  
PPMCM 0.10000 ppm/cm  
HZCM 20.01300 Hz/cm



# bipy 5c

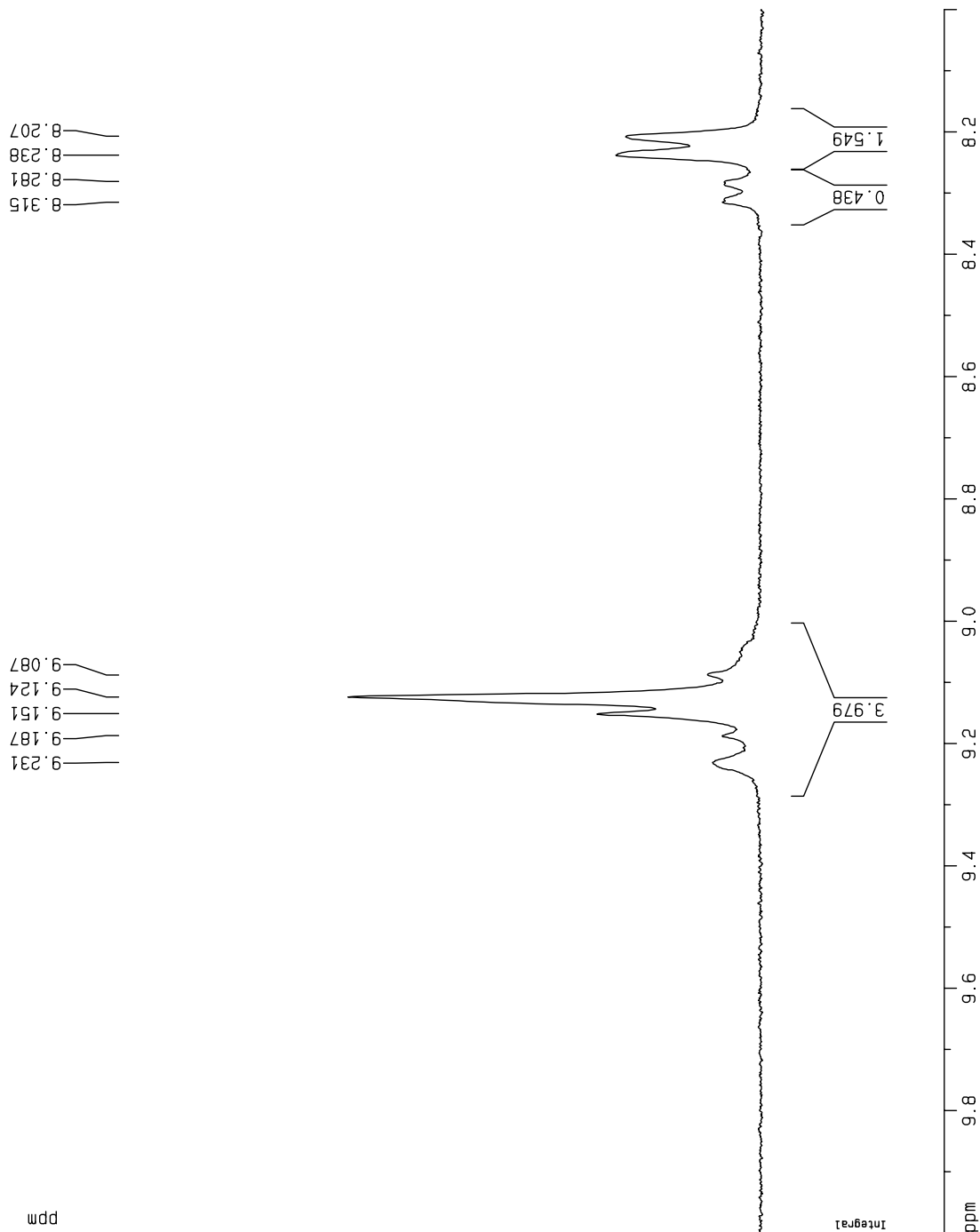
Current Data Parameters  
NAME FL\_098  
EXPNO 2  
PROCNO 1

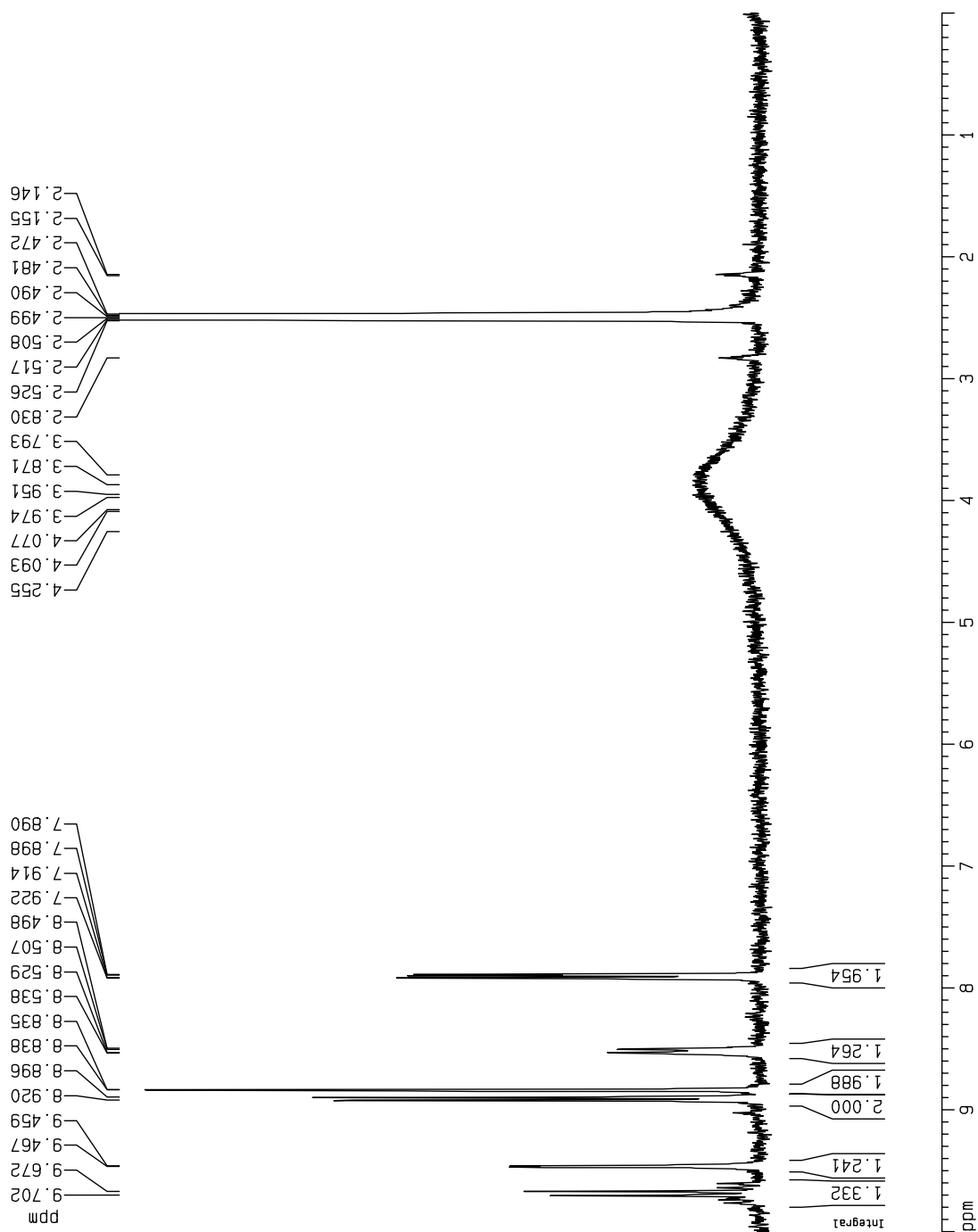
F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090615  
Time 17.06  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2580.3  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRR 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300071 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 31.73 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 8.000 ppm  
F2 1601.04 Hz  
PPMCM 0.10000 ppm/cm  
HZCM 20.01300 Hz/cm





bipy 69

```

Current Data Parameters
NAME          FL_055
EXPNO         3
PROCNO        1

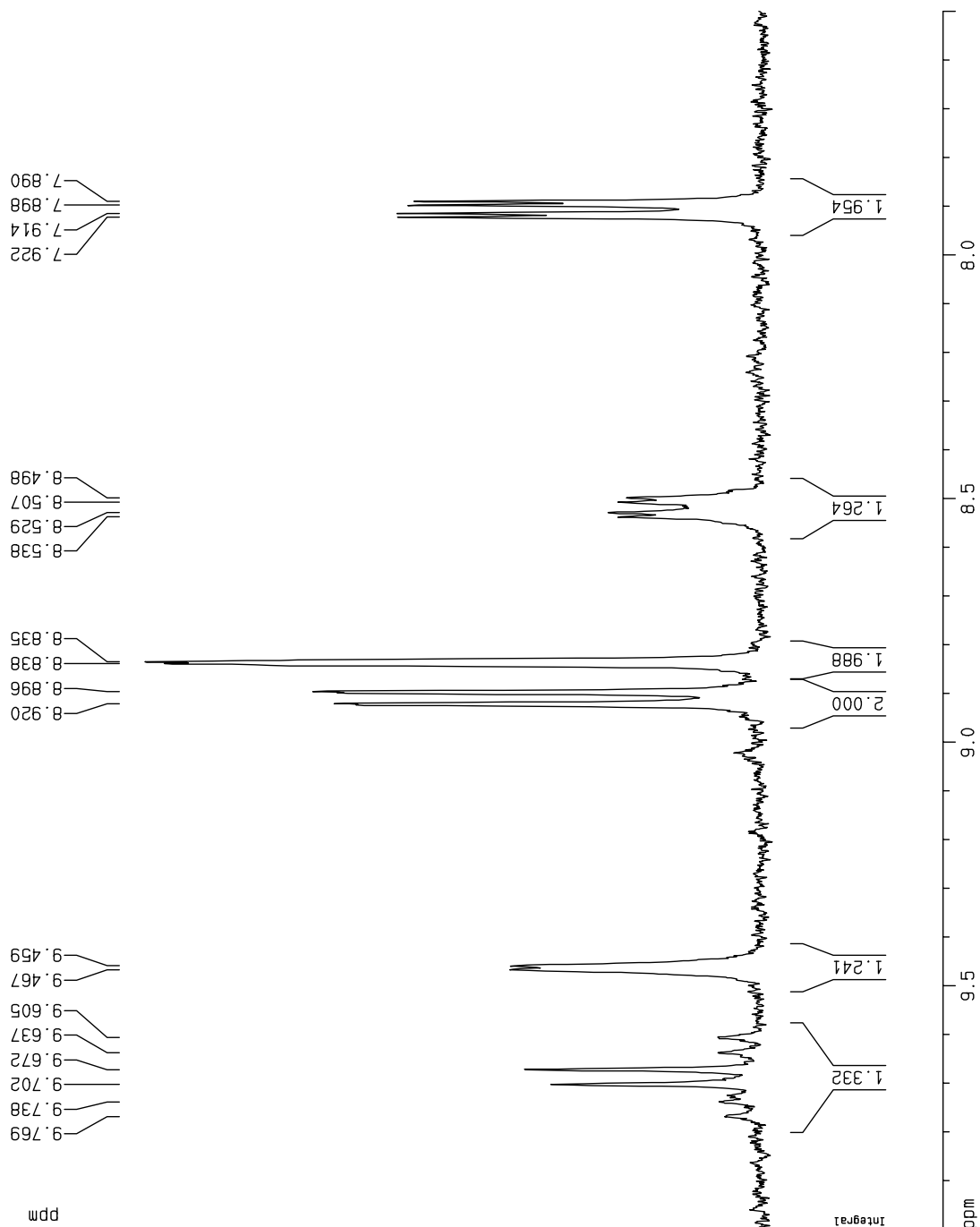
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20090123
Time          16.23
INSTRUM       DPX200
PROBHD        5 mm QNP 1H/1
PULPROG       zg30
TD            24834
SOLVENT       C6D6
NS            16
DS            2
SWH            4139.073 Hz
FIDRES         0.166670 Hz
AQ            2.9999971 sec
RG            4096
DM            120.800 usec
DE            6.00 usec
TE            298.2 K
D1            1.00000000 sec
MCREST         0.00000000 sec
MCWRK         0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            9.80 usec
PL1           -6.00 dB
SF01          200.1312359 MHz

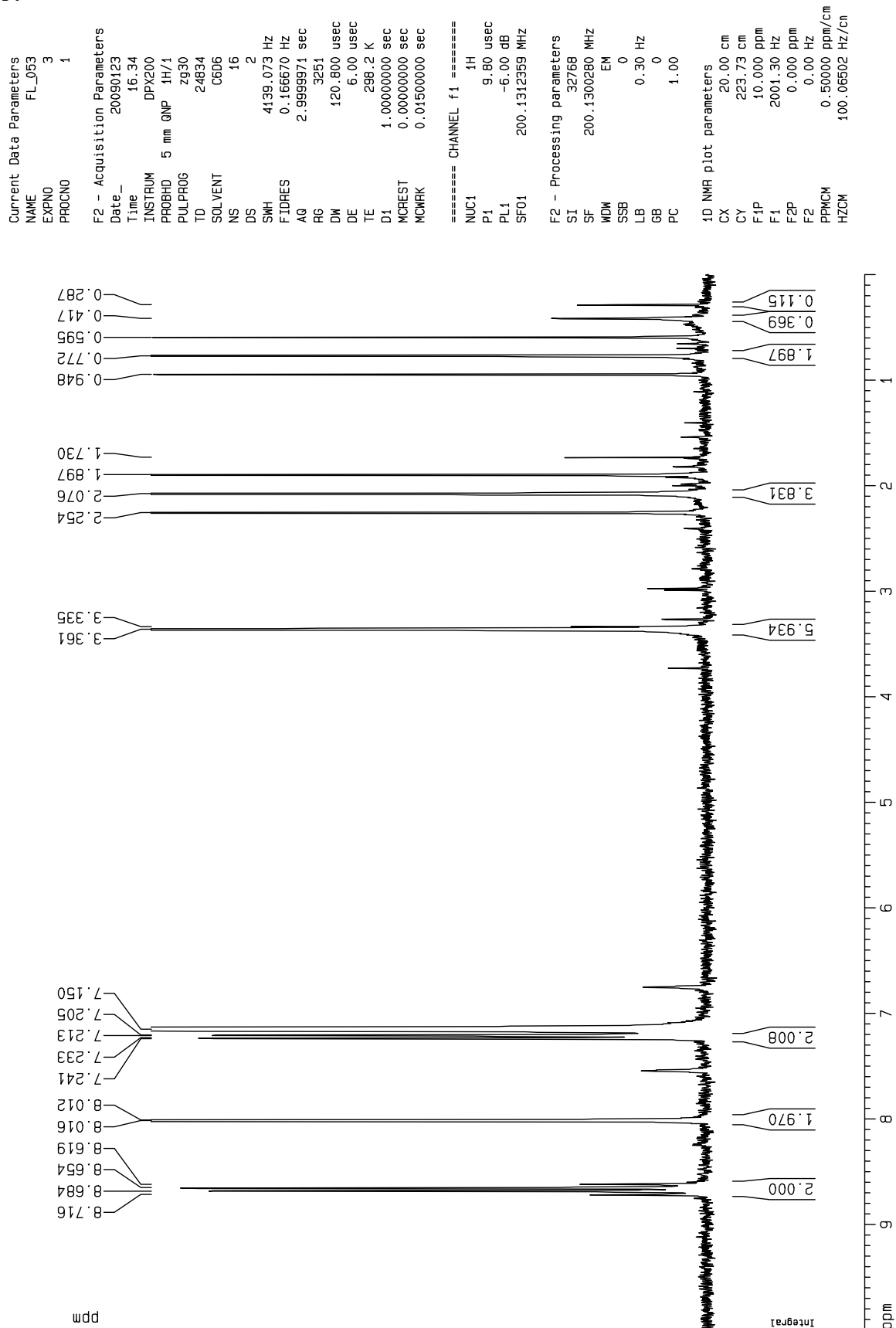
F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            200.1300071 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00

1D NMR plot parameters
CX            20.00 cm
CY            119.43 cm
FIP           10.000 ppm
F1            2001.30 Hz
F2            7.500 ppm
F2            1500.98 Hz
PPMCM         0.12500 ppm/cm
HZCM          25.01625 Hz/cm

```



# bipy 7a



bipy 7b

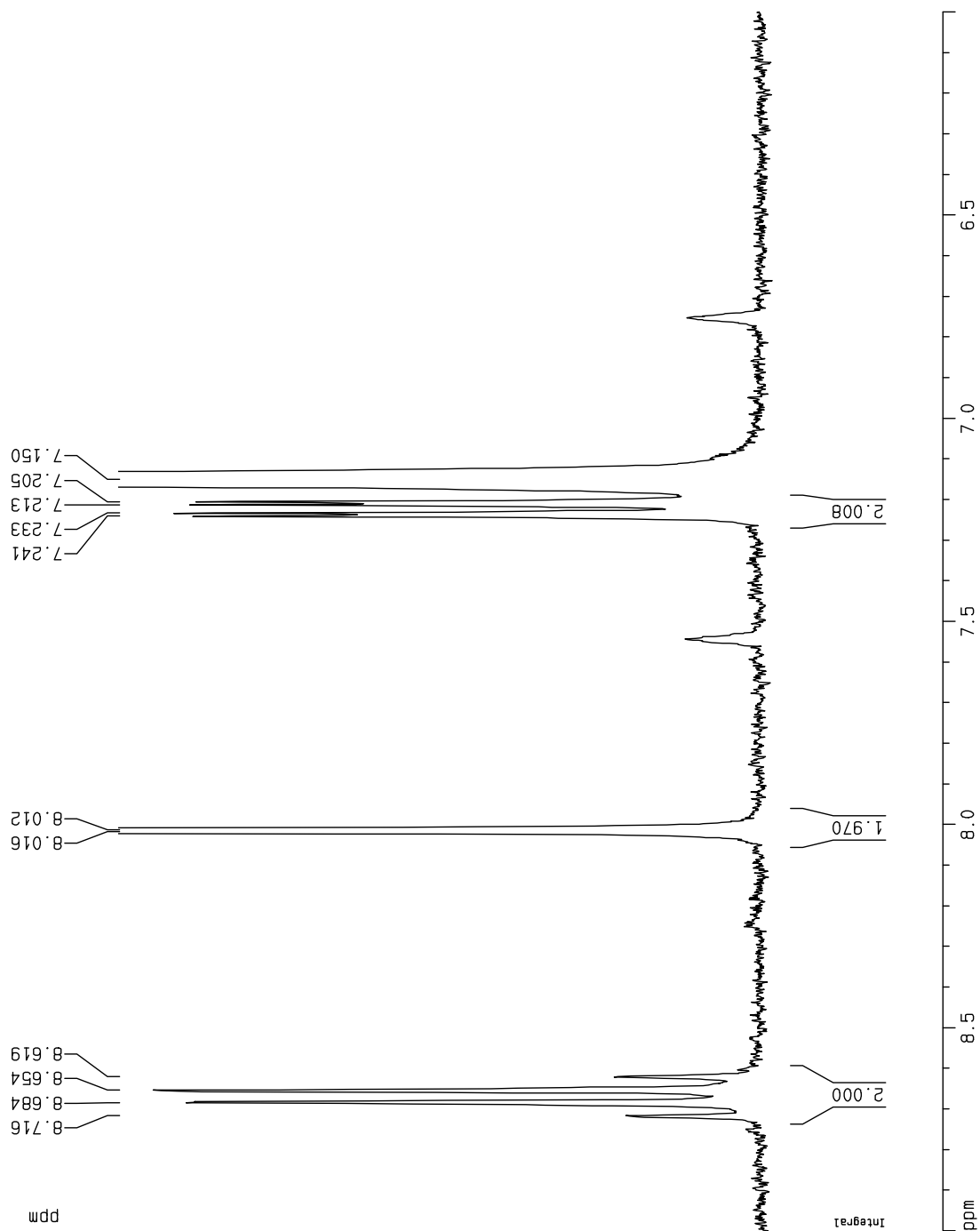
Current Data Parameters  
NAME FL\_053  
EXPNO 3  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090123  
Time 16.34  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 16  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 3251  
DW 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWAK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300280 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 223.73 cm  
F1P 9.000 ppm  
F1 1801.17 Hz  
F2P 6.000 ppm  
F2 1200.78 Hz  
PPMCM 0.15000 ppm/cm  
HZCM 30.01950 Hz/cm





# bipy 8a

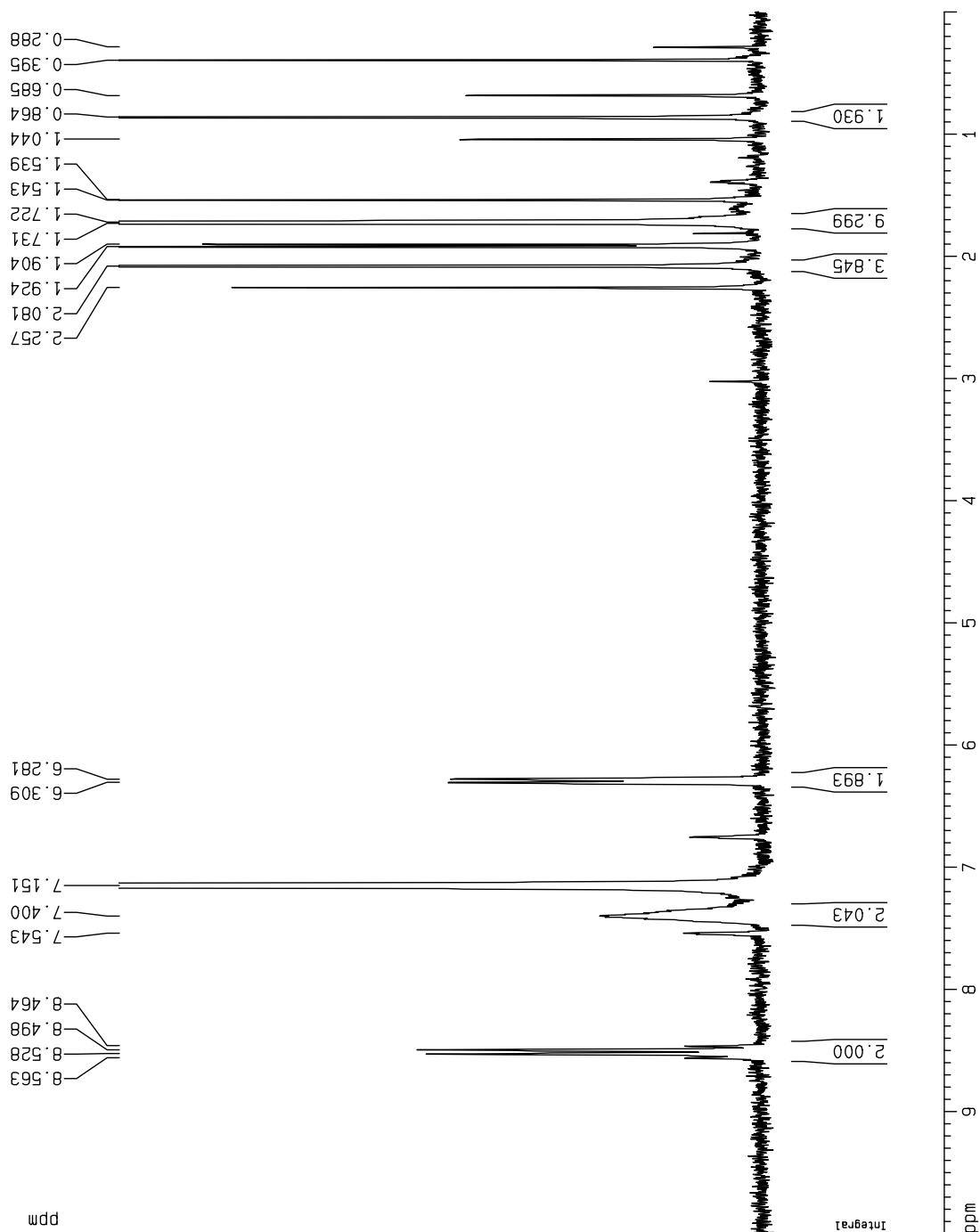
Current Data Parameters  
NAME FL\_095  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090521  
Time 10.29  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 3251  
DW 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300279 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 222.24 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 0.000 ppm  
F2 0.00 Hz  
PPMCM 0.50000 ppm/cm  
HZCM 100.06502 Hz/cm



# bipy 8b

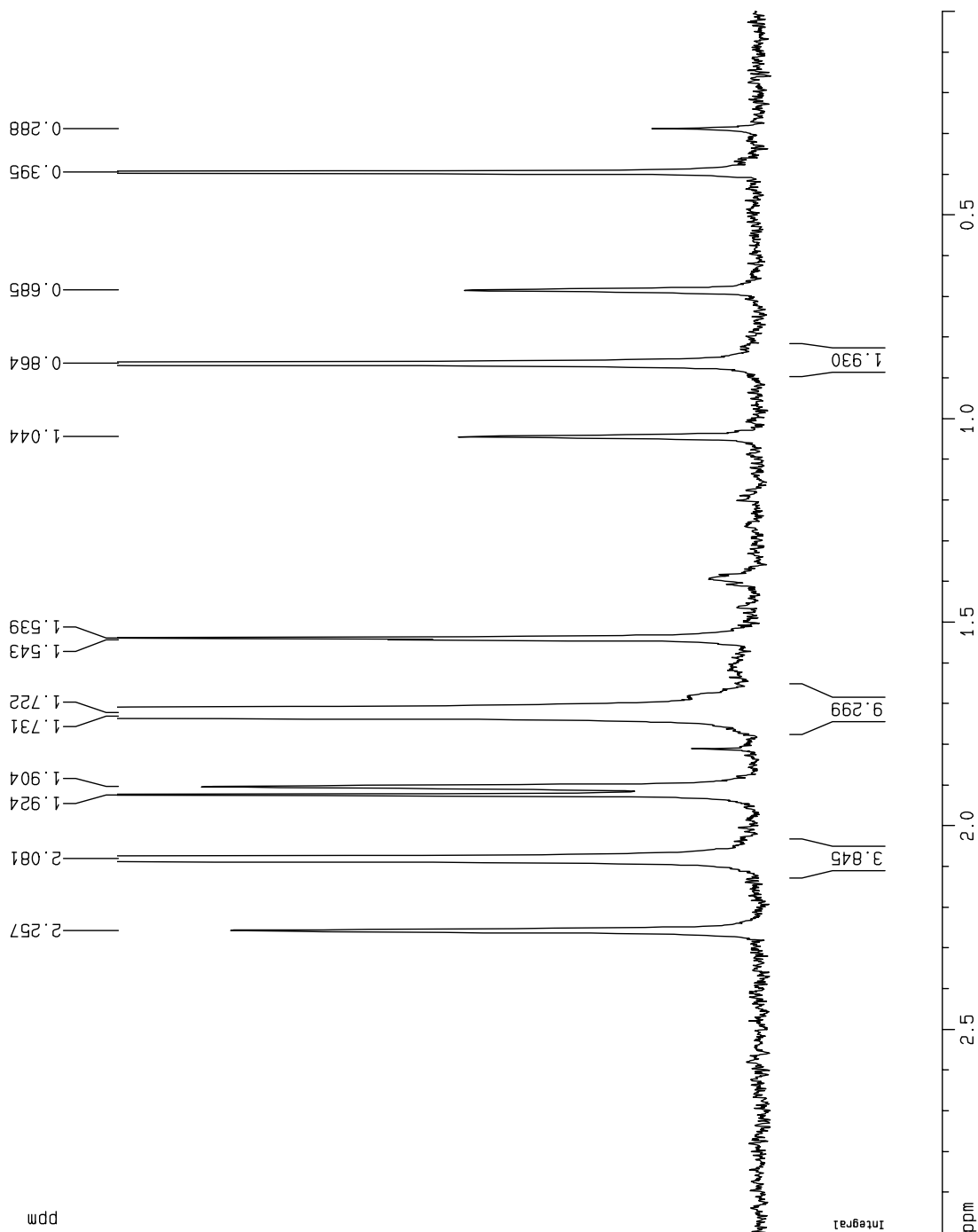
Current Data Parameters  
NAME FL\_095  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090521  
Time 10.29  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 3251  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCMRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300279 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 222.24 cm  
F1P 3.000 ppm  
F1 600.39 Hz  
F2P -0.000 ppm  
F2 -0.00 Hz  
PPMCM 0.15000 ppm/cm  
HZCM 30.01951 Hz/cm



# bipy 9a

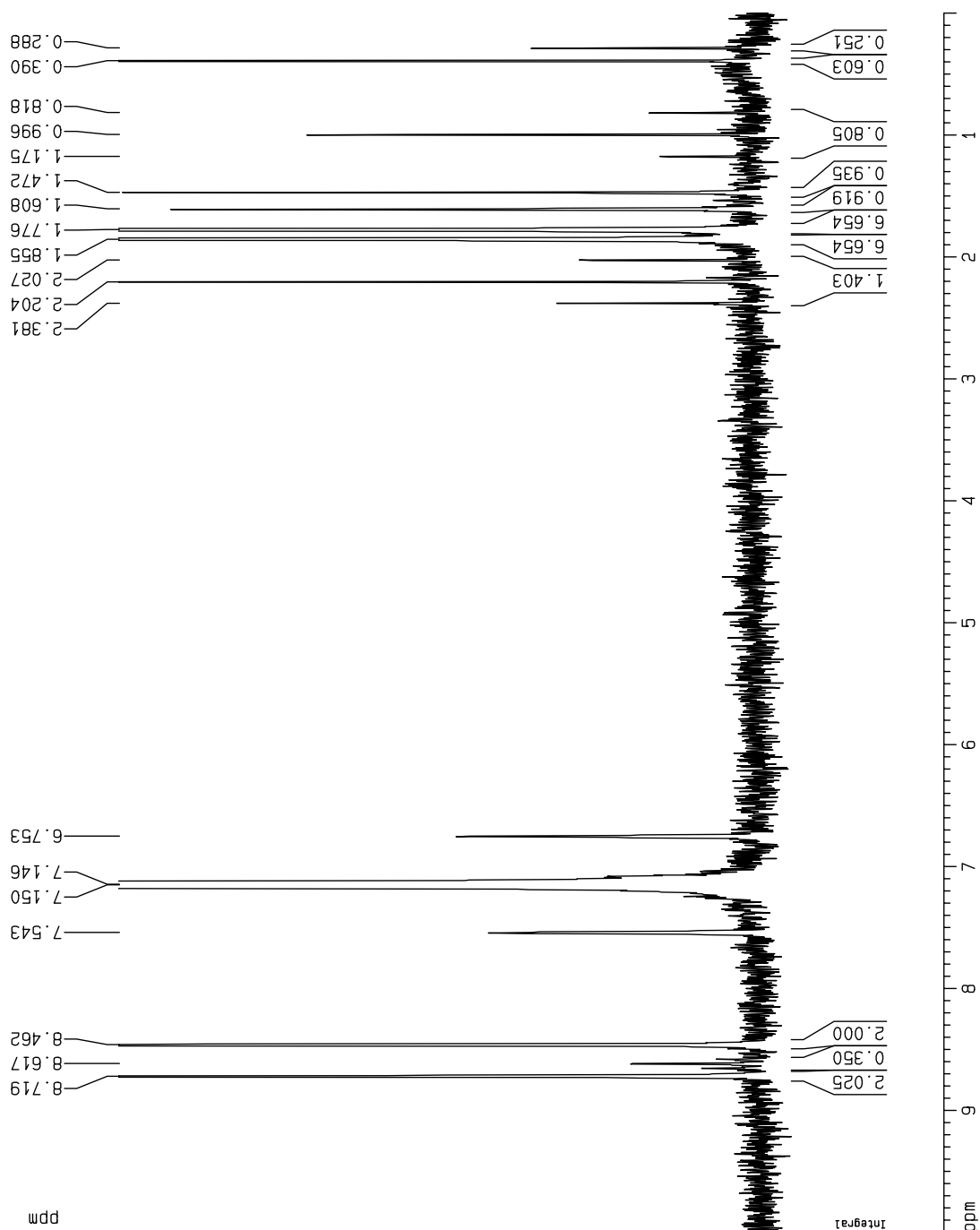
Current Data Parameters  
 NAME FL\_052  
 EXPNO 2  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20090116  
 Time 10.46  
 INSTRUM DPX200  
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
 PULPROG zg30  
 TD 24834  
 SOLVENT C6D6  
 NS 32  
 DS 2  
 SWH 4139.073 Hz  
 FIDRES 0.166670 Hz  
 AQ 2.9999971 sec  
 RG 3251  
 DW 120.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 298.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCWPK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 9.60 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 200.1300280 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 CY 839.50 cm  
 FIP 10.000 ppm  
 F1 2001.30 Hz  
 F2p 0.000 ppm  
 F2 0.00 Hz  
 PPMCM 0.50000 ppm/cn  
 HZCM 100.06502 Hz/cn



bipy 9b

```

Current Data Parameters
NAME      FL_052
EXPNO     2
PROCNO    1

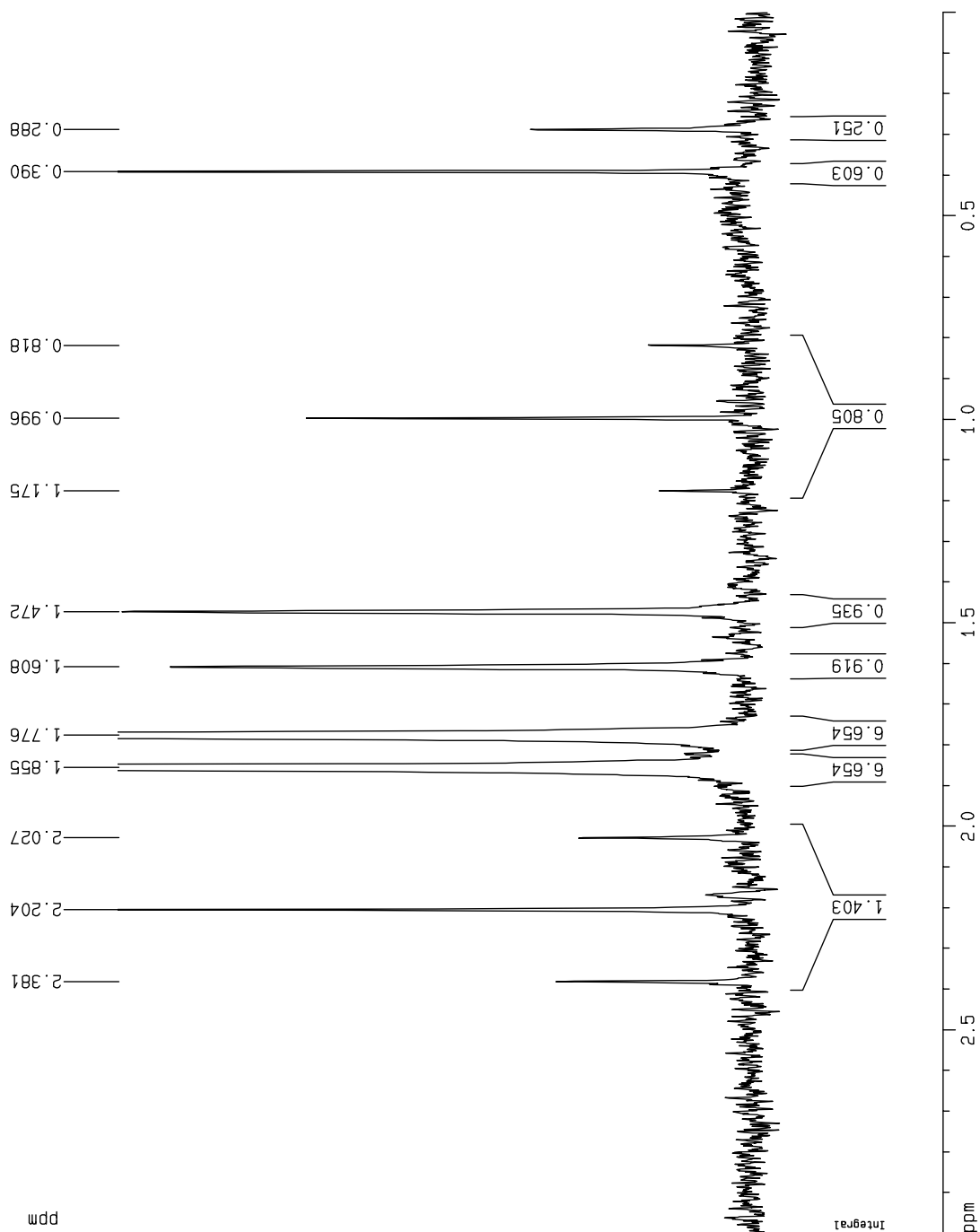
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20090116
Time      10.46
INSTRUM   DPX200
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         24834
SOLVENT    CDCl3
NS         32
DS         2
SWH        4139.073 Hz
FIDRES     0.166670 Hz
AQ         2.9999971 sec
RG         3251
DM         120.800 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
MCREST     0.00000000 sec
MCMRK      0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PL1        -6.00 dB
SF01       200.1312359 MHz

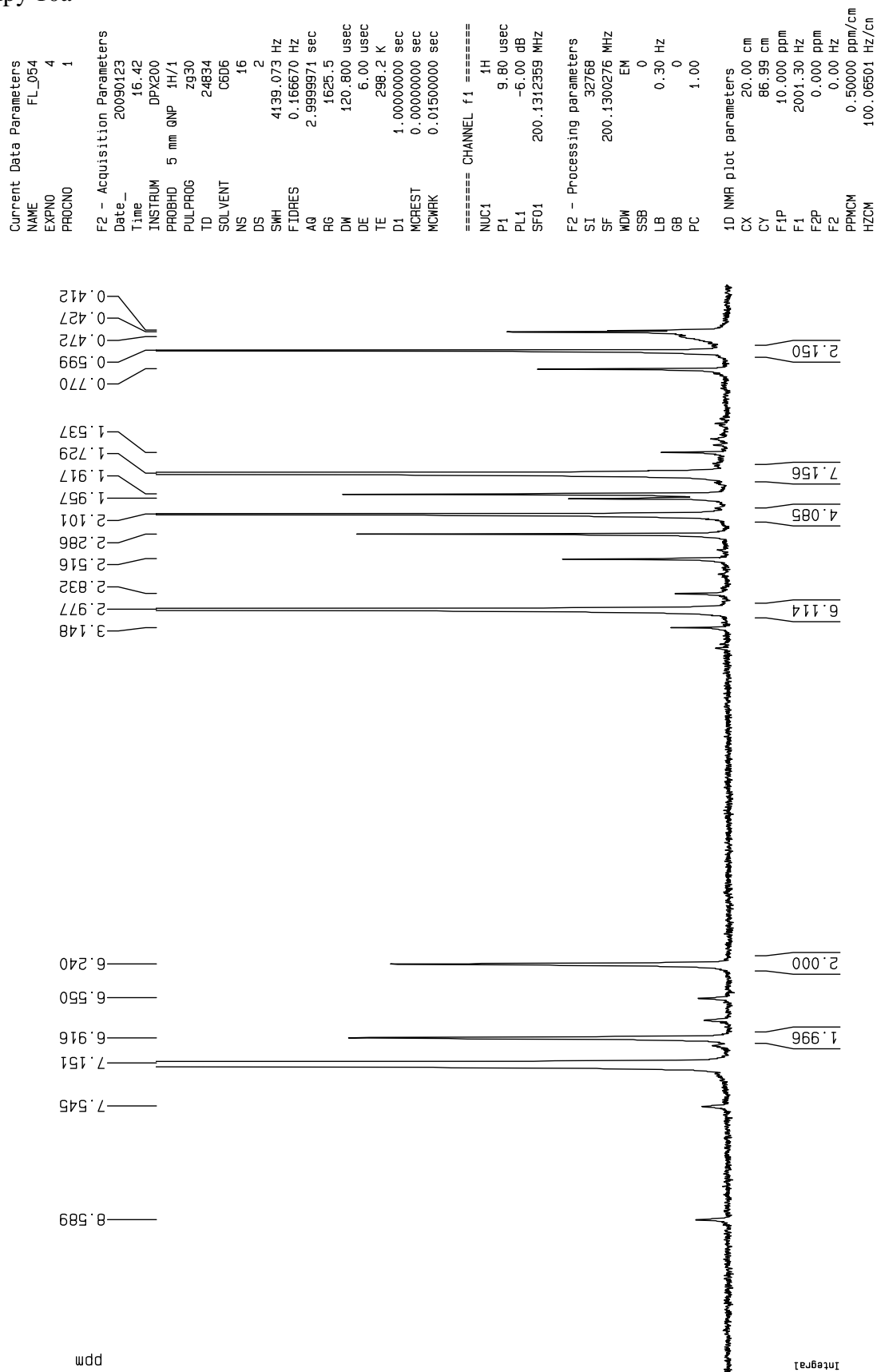
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         200.1300280 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
CY         839.50 cm
F1P        3.000 ppm
F1         600.39 Hz
F2P        -0.000 ppm
F2         -0.00 Hz
PPMCM      0.15000 ppm/cm
HZCM       30.01951 Hz/cm

```



# Bipy 10a



# bipy 10b

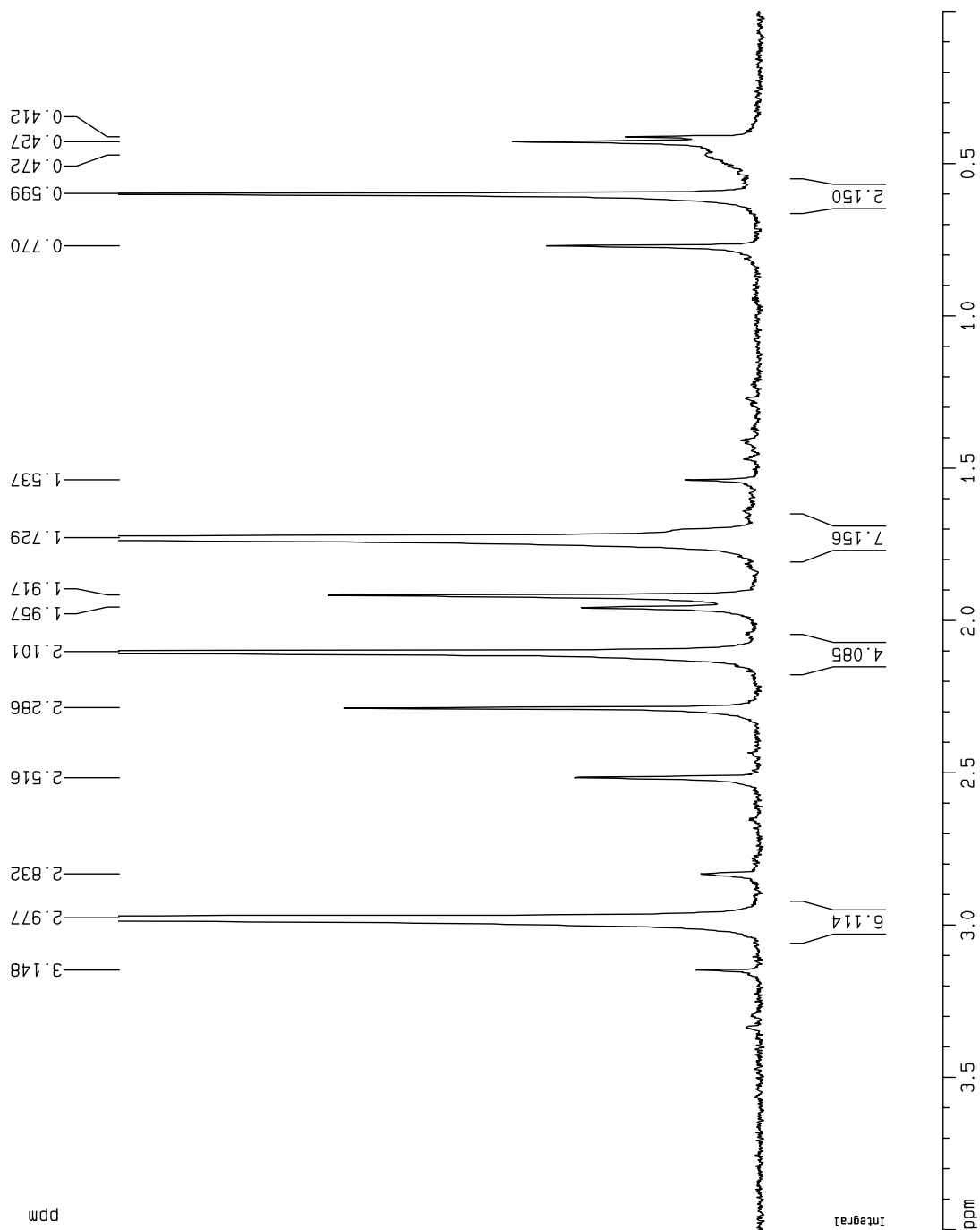
Current Data Parameters  
 NAME FL\_054  
 EXPNO 4  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20090123  
 Time 16.42  
 INSTRUM DPX200  
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
 PULPROG zg30  
 TD 24834  
 SOLVENT C6D6  
 NS 16  
 DS 2  
 SWH 4139.073 Hz  
 FIDRES 0.166670 Hz  
 AQ 2.9999971 sec  
 RG 1625.5  
 DW 120.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 298.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCWPK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 9.60 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 200.1300276 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 CY 86.99 cm  
 FIP 4.000 ppm  
 F1 800.52 Hz  
 F2 0.000 ppm  
 F2 0.00 Hz  
 PPMCM 0.20000 ppm/cn  
 HZCM 40.02600 Hz/cn

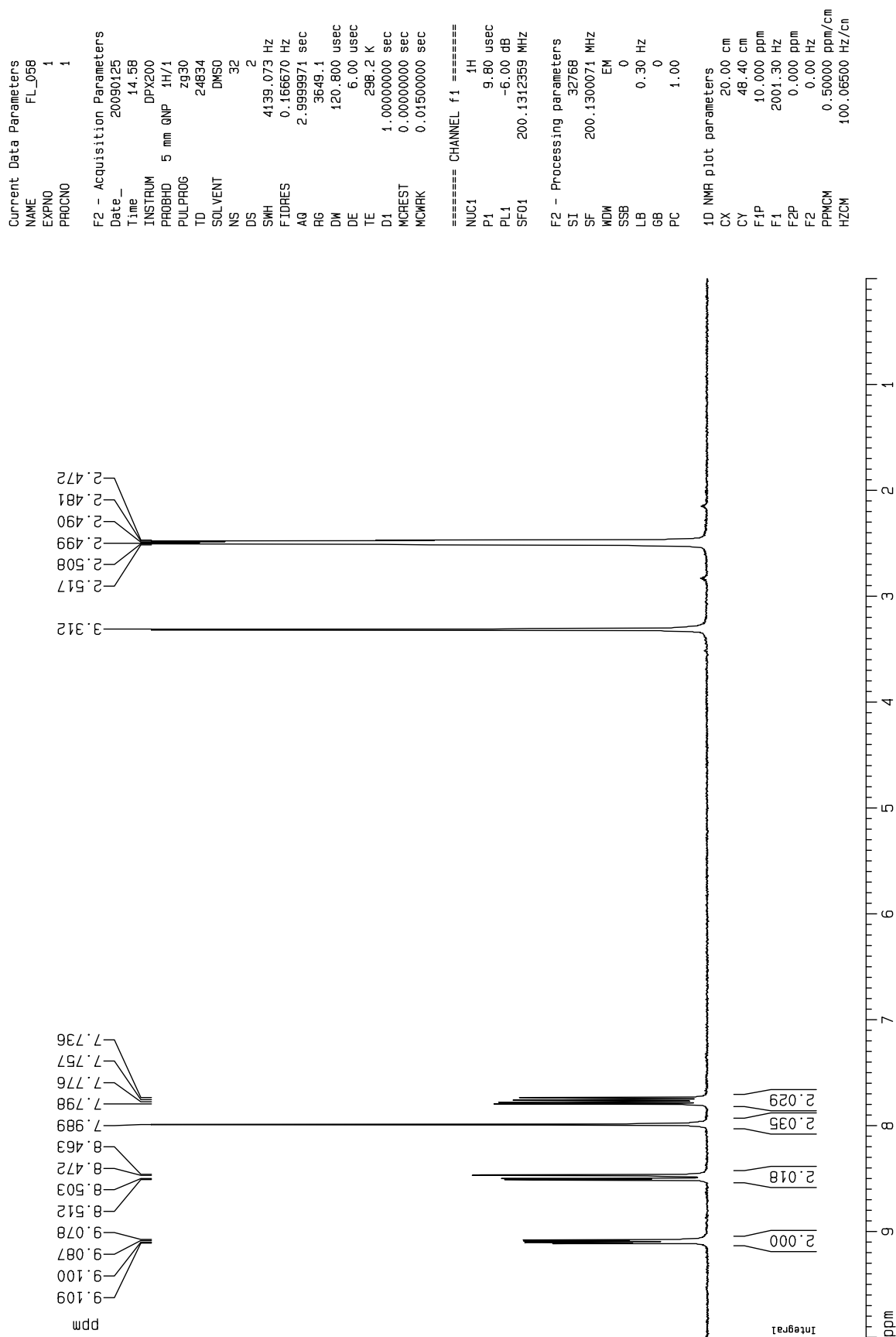


# Vedlegg til kapittel 2

## Metallorganiske komplekser

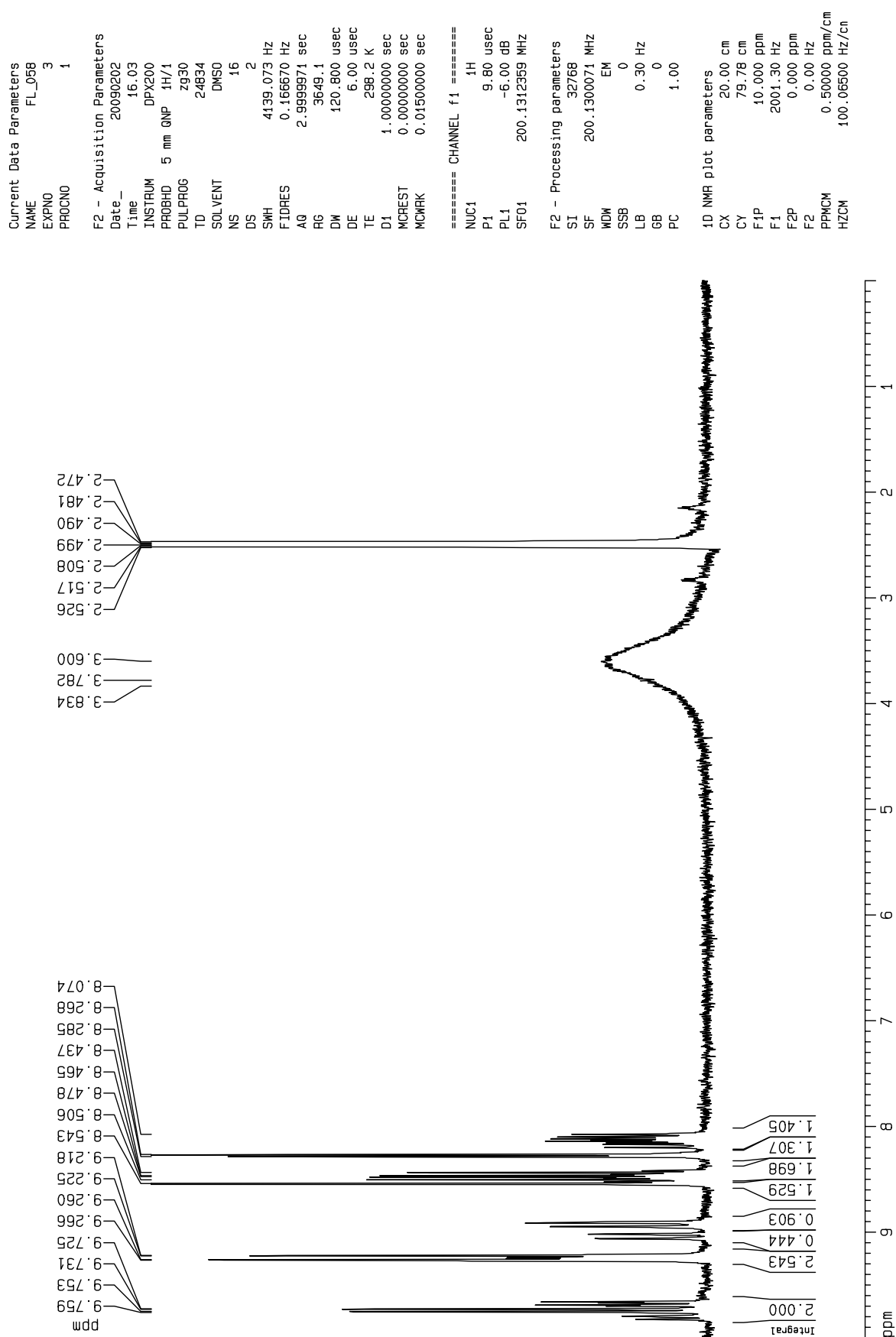
### Fenantroliner

fen 1a

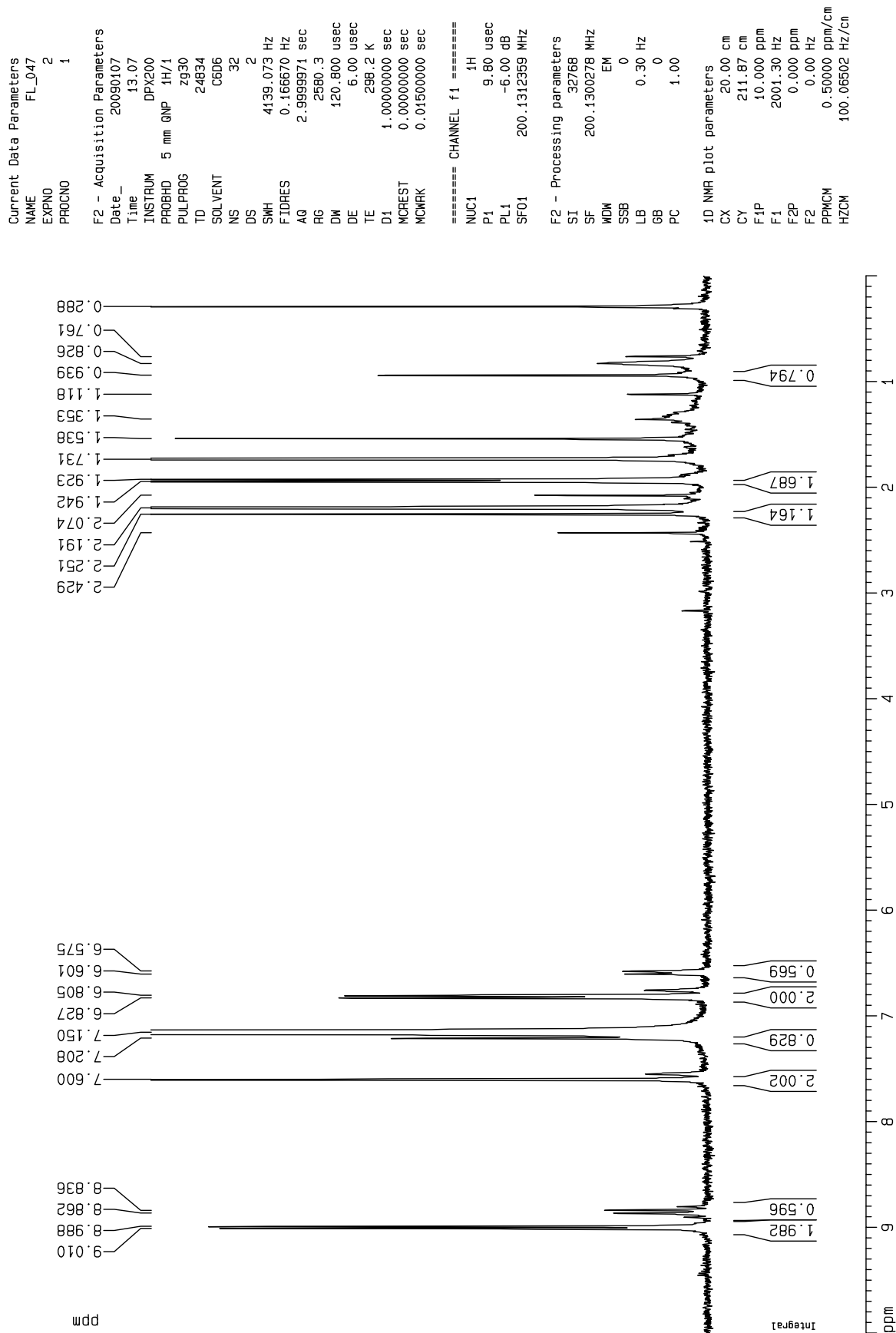




fen 1b



fen 2a



fen 2b

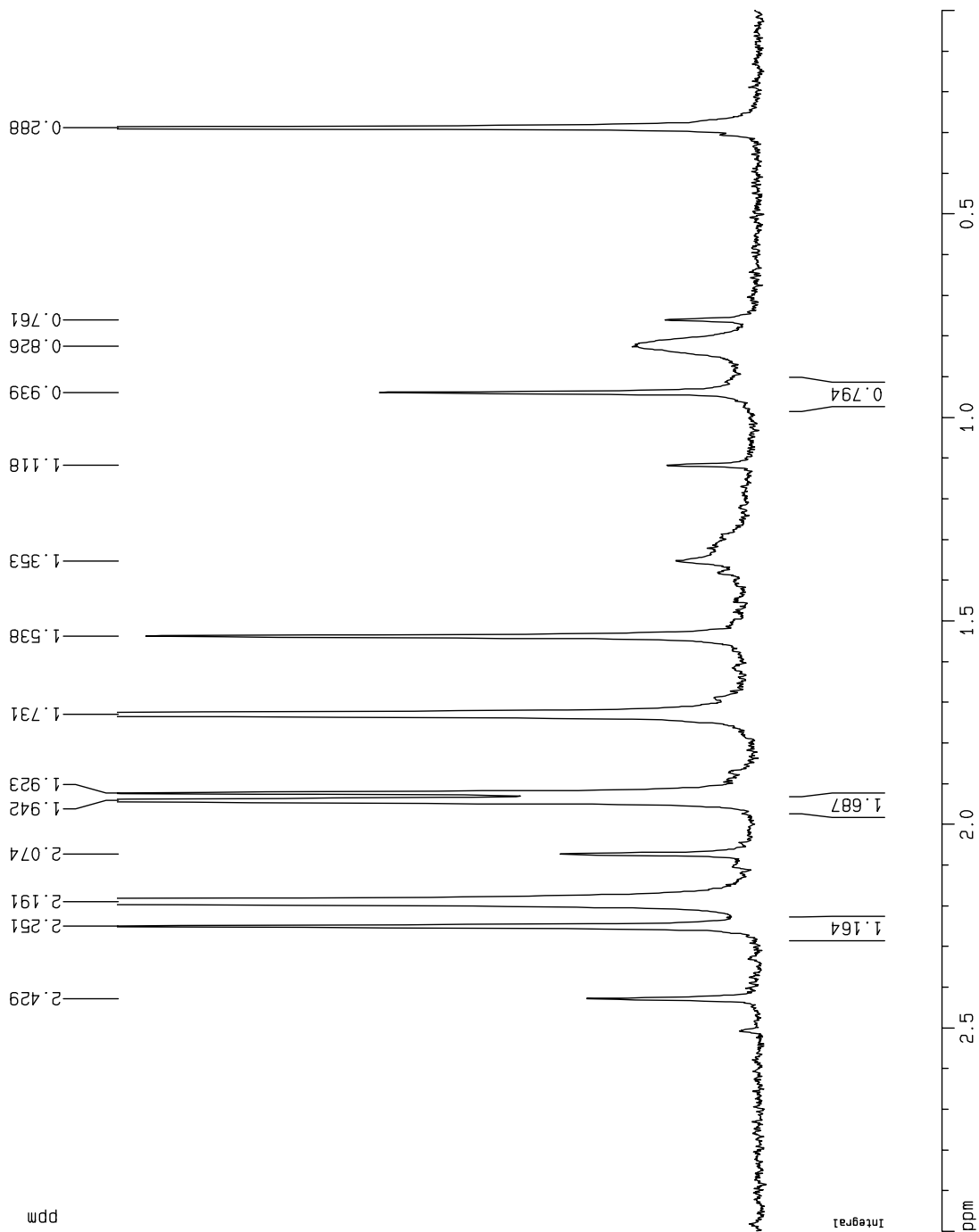
Current Data Parameters  
NAME FL\_047  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090107  
Time 13.07  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm GNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2580.3  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300278 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 211.87 cm  
FIP 3.000 ppm  
F1 600.39 Hz  
F2P -0.000 ppm  
F2 -0.00 Hz  
PPMCM 0.15000 ppm/cm  
HZCM 30.01951 Hz/cm



fen 2c

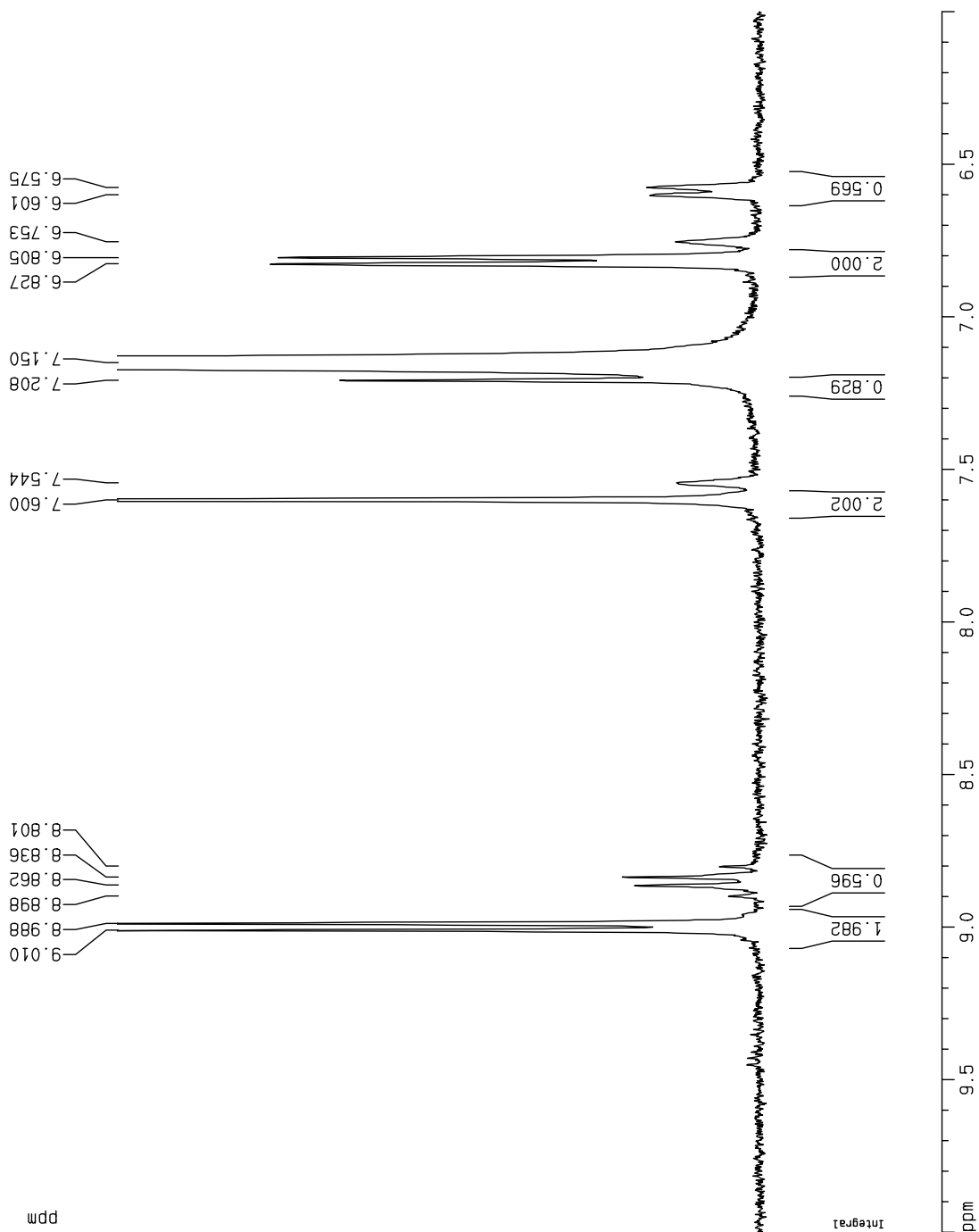
Current Data Parameters  
NAME FL\_047  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090107  
Time 13.07  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2580.3  
DW 120.800 usec  
DE 5.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCMRK 0.01500000 sec

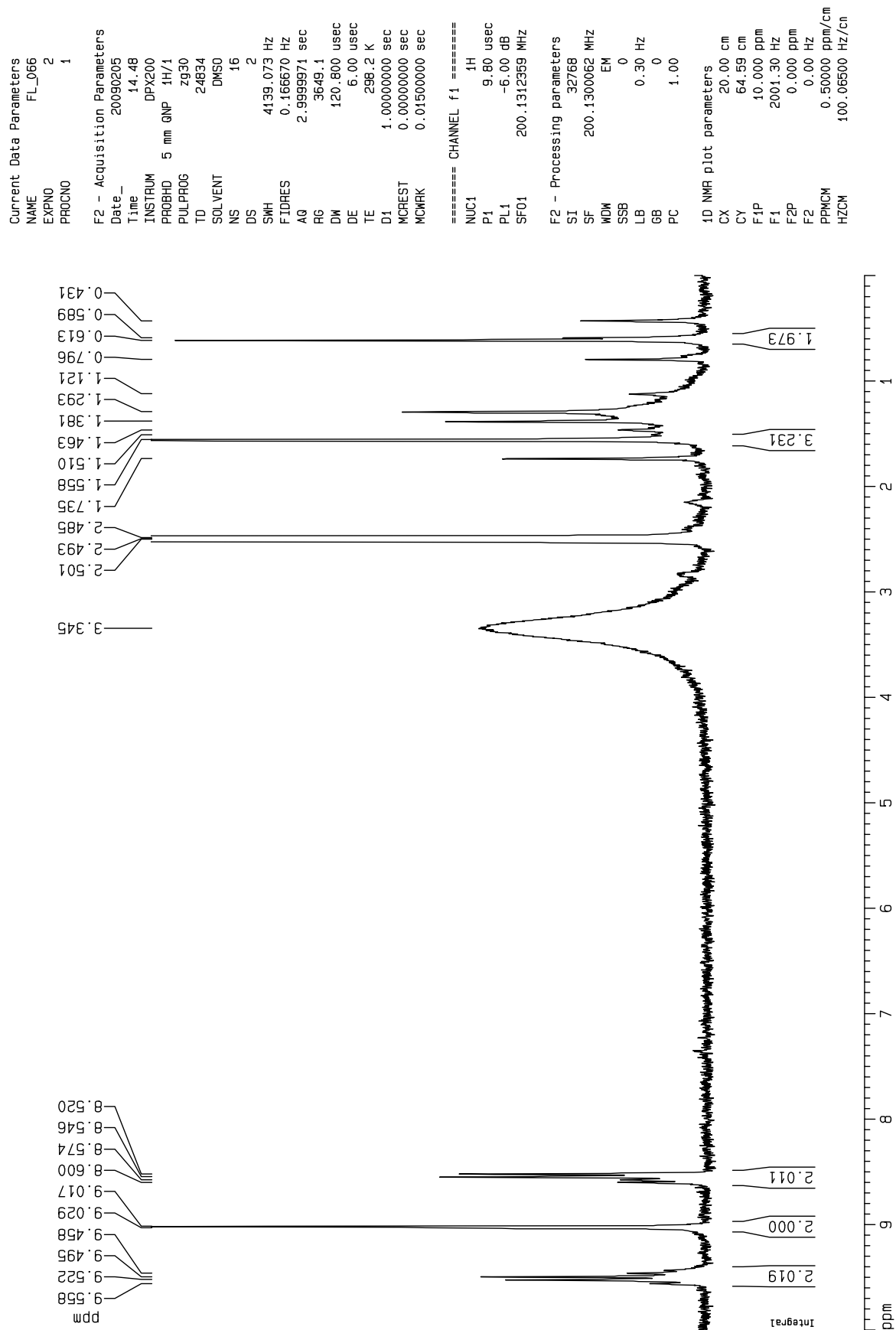
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300278 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 243.60 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 6.000 ppm  
F2 1200.78 Hz  
PPMCM 0.20000 ppm/cm  
HZCM 40.02601 Hz/cm



fen 3a



fen 3b

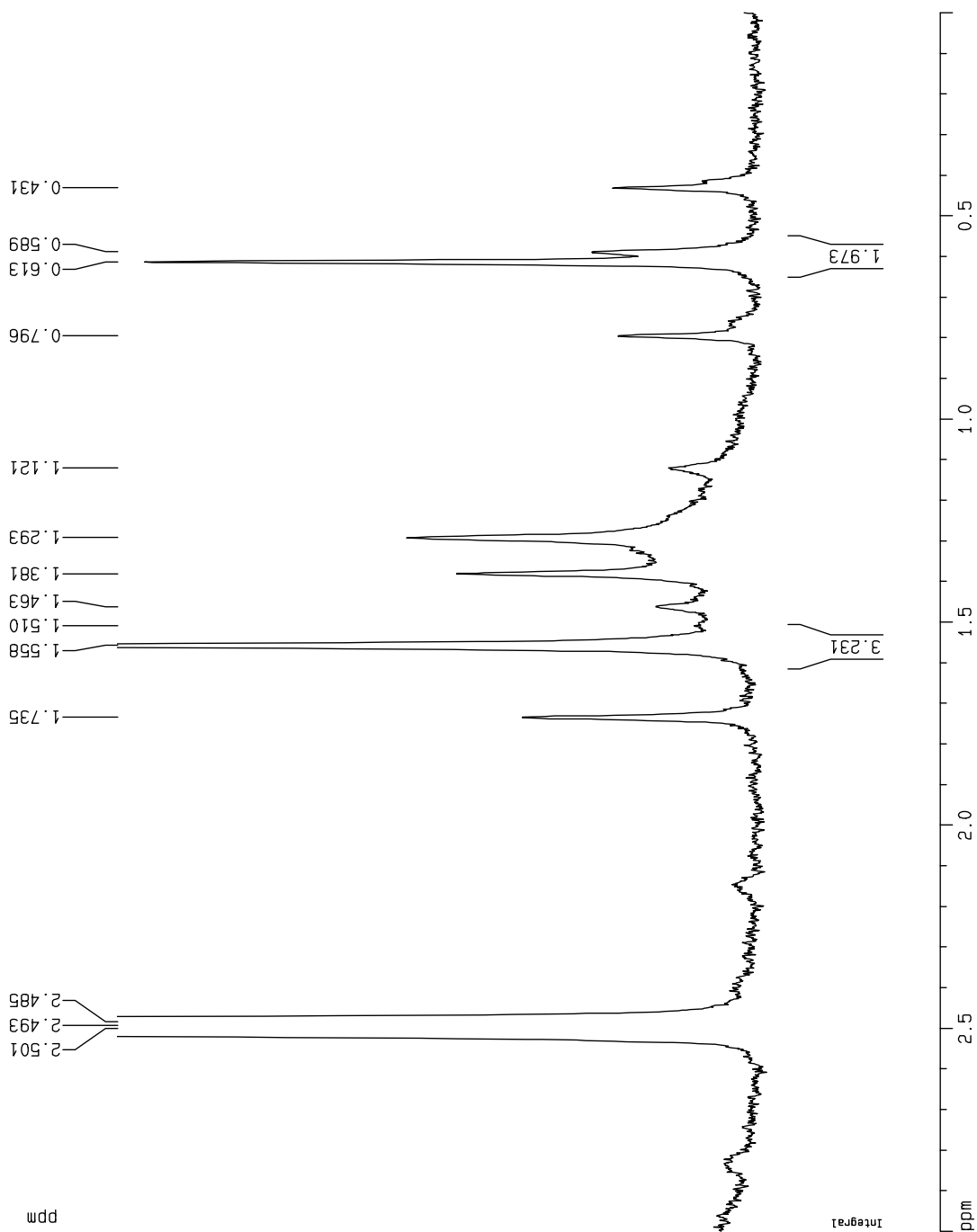
Current Data Parameters  
 NAME FL\_066  
 EXPNO 2  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20090205  
 Time 14.48  
 INSTRUM DPX200  
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
 PULPROG zg30  
 TD 24834  
 SOLVENT DMSO  
 NS 16  
 DS 2  
 SWH 4139.073 Hz  
 FIDRES 0.166670 Hz  
 AQ 2.9999971 sec  
 RG 3649.1  
 DW 120.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 298.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCHST 0.00000000 sec  
 MCWPK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 9.80 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 200.1300062 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 CY 64.59 cm  
 F1P 3.000 ppm  
 F1 600.39 Hz  
 F2P -0.000 ppm  
 F2 -0.00 Hz  
 PPMCM 0.15000 ppm/cm  
 HZCM 30.01950 Hz/cm



fen 3c

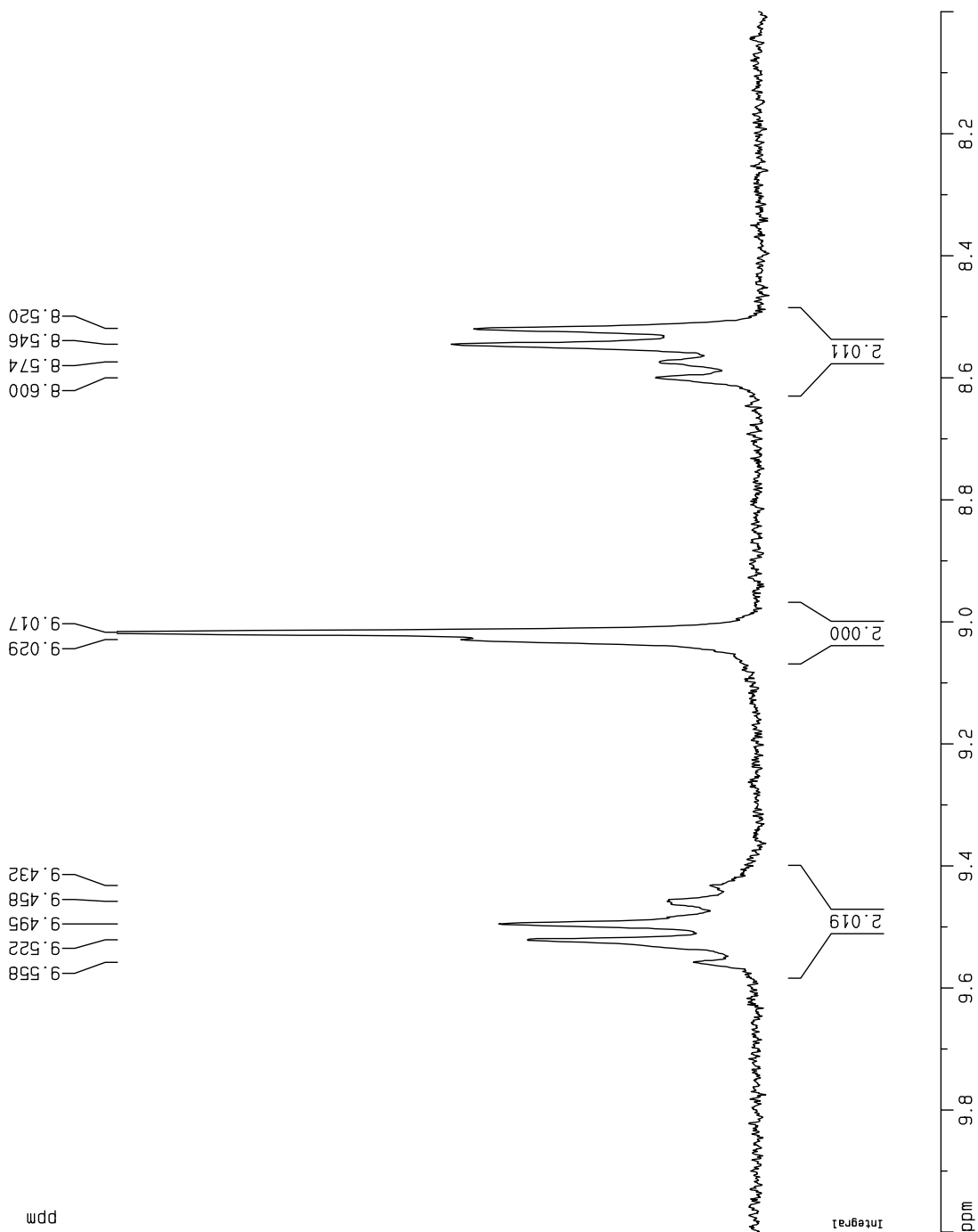
Current Data Parameters  
NAME FL\_066  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090205  
Time 14.48  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm GNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 16  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 3649.1  
DW 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

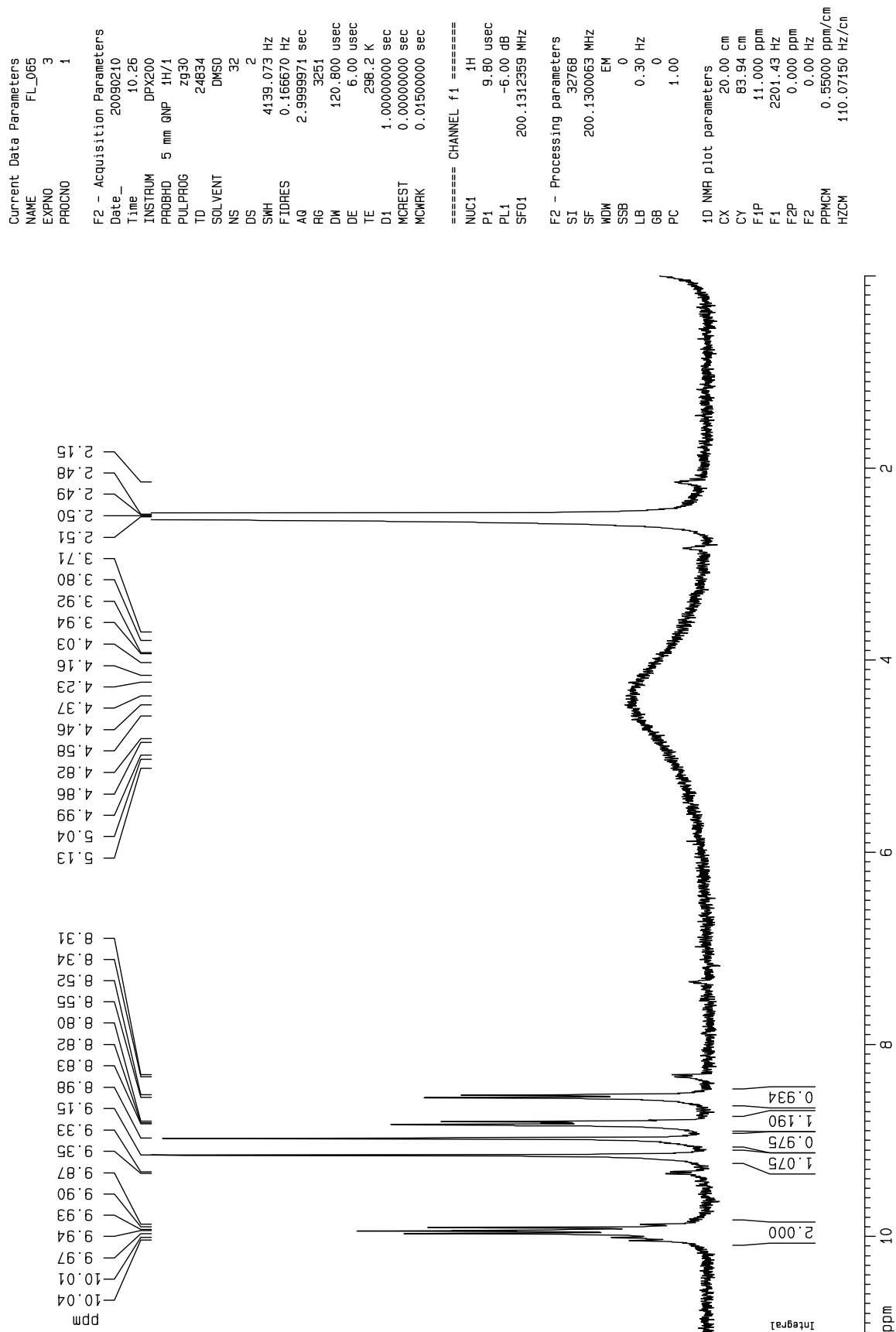
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300062 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 64.30 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 8.000 ppm  
F2 1601.04 Hz  
PPMCM 0.10000 ppm/cm  
HZCM 20.01300 Hz/cm



fen 4a





fen 4b

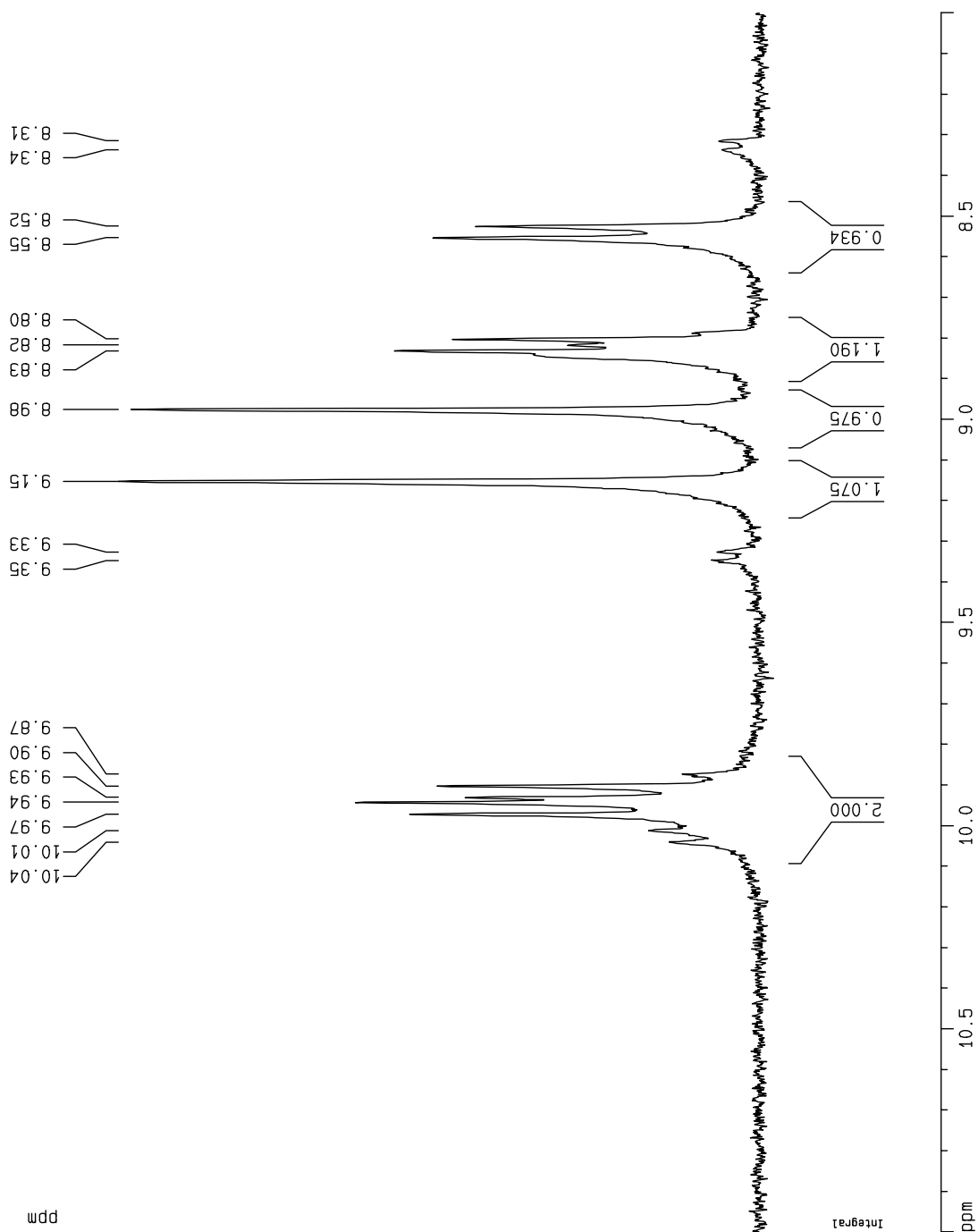
Current Data Parameters  
NAME FL\_065  
EXPNO 3  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090210  
Time 10.26  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 3251  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

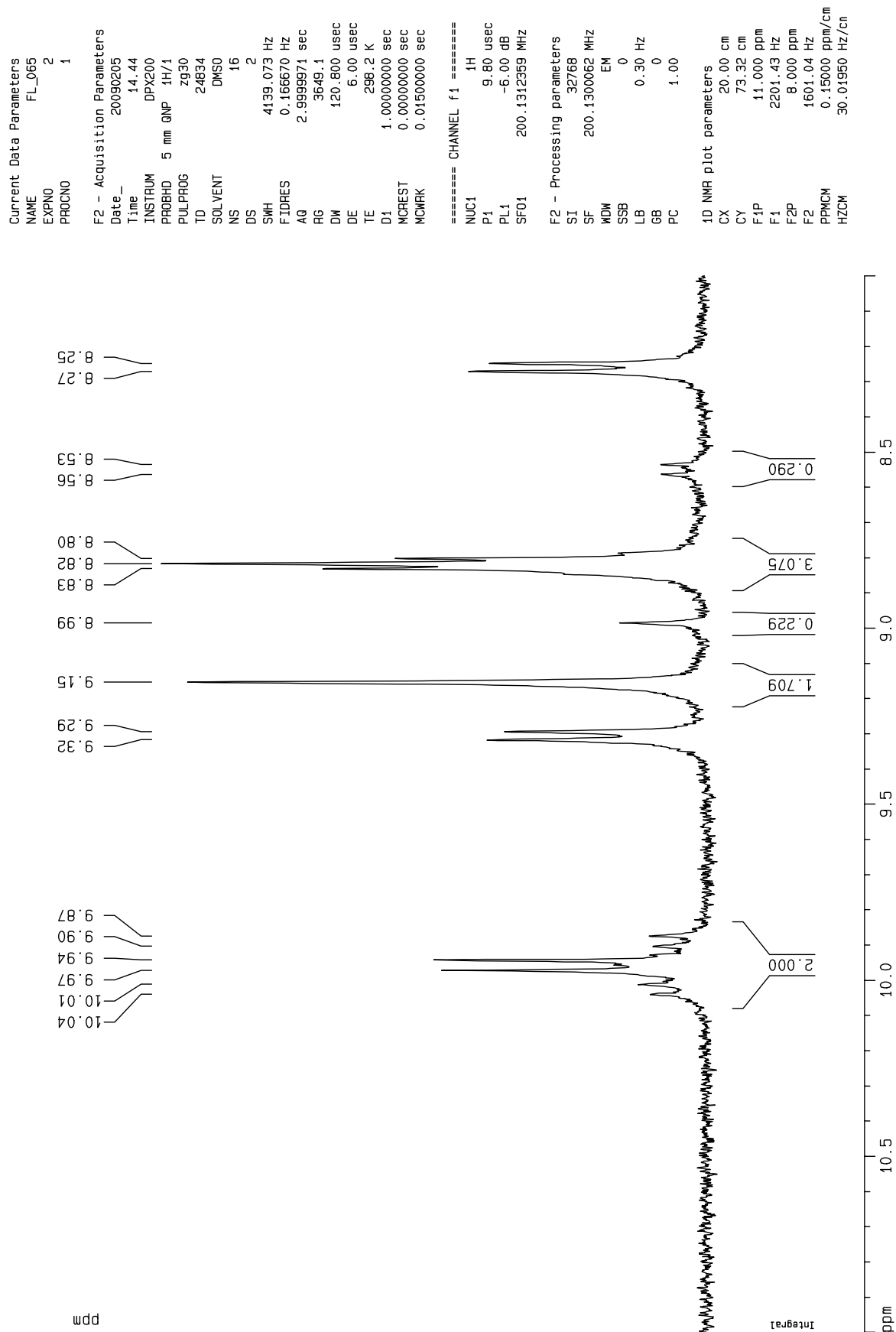
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.60 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300063 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

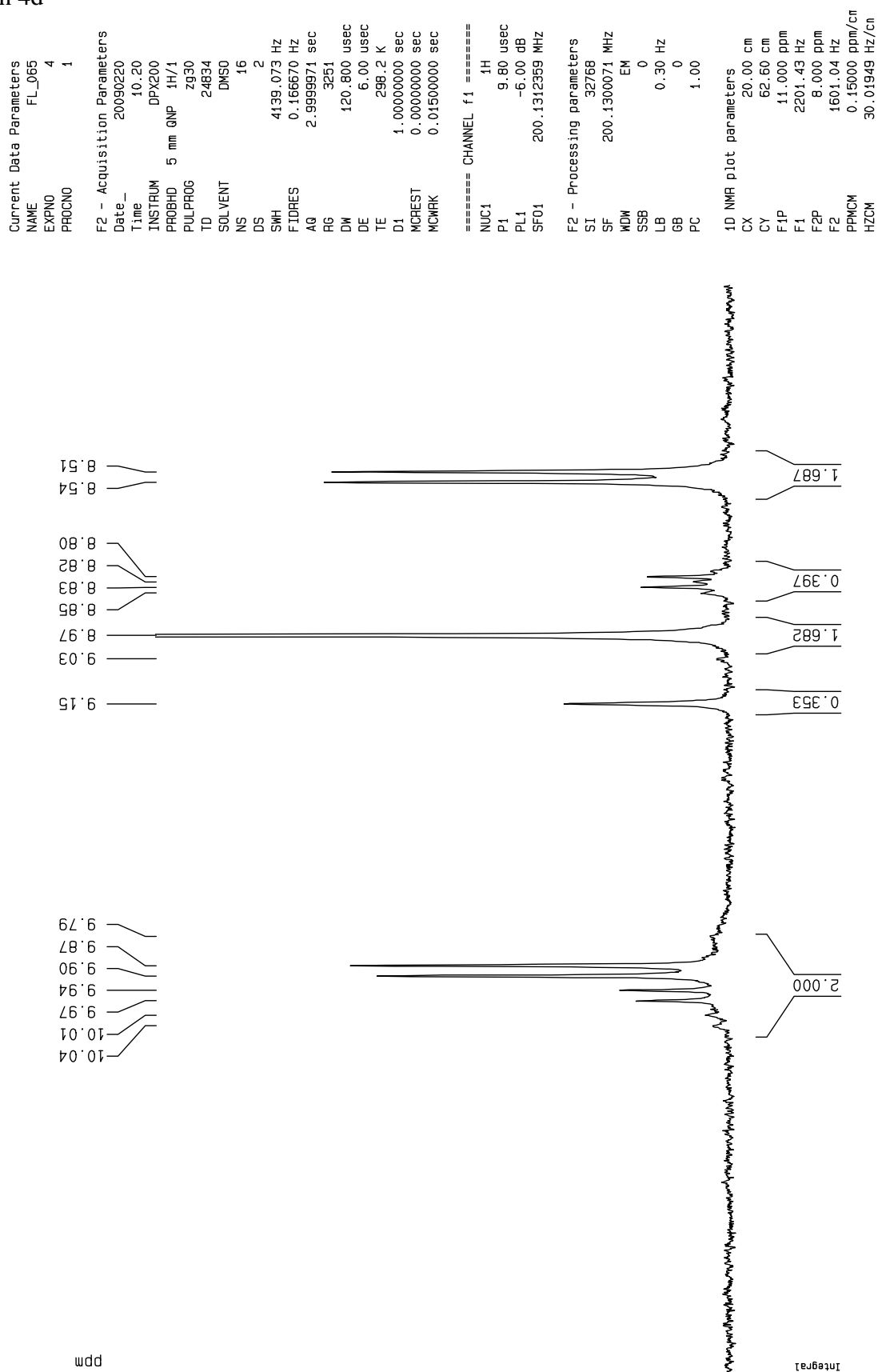
1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 83.94 cm  
F1P 11.000 ppm  
F1 2201.43 Hz  
F2P 8.000 ppm  
F2 1601.04 Hz  
PPMCM 0.15000 ppm/cm  
HZCM 30.01950 Hz/cm



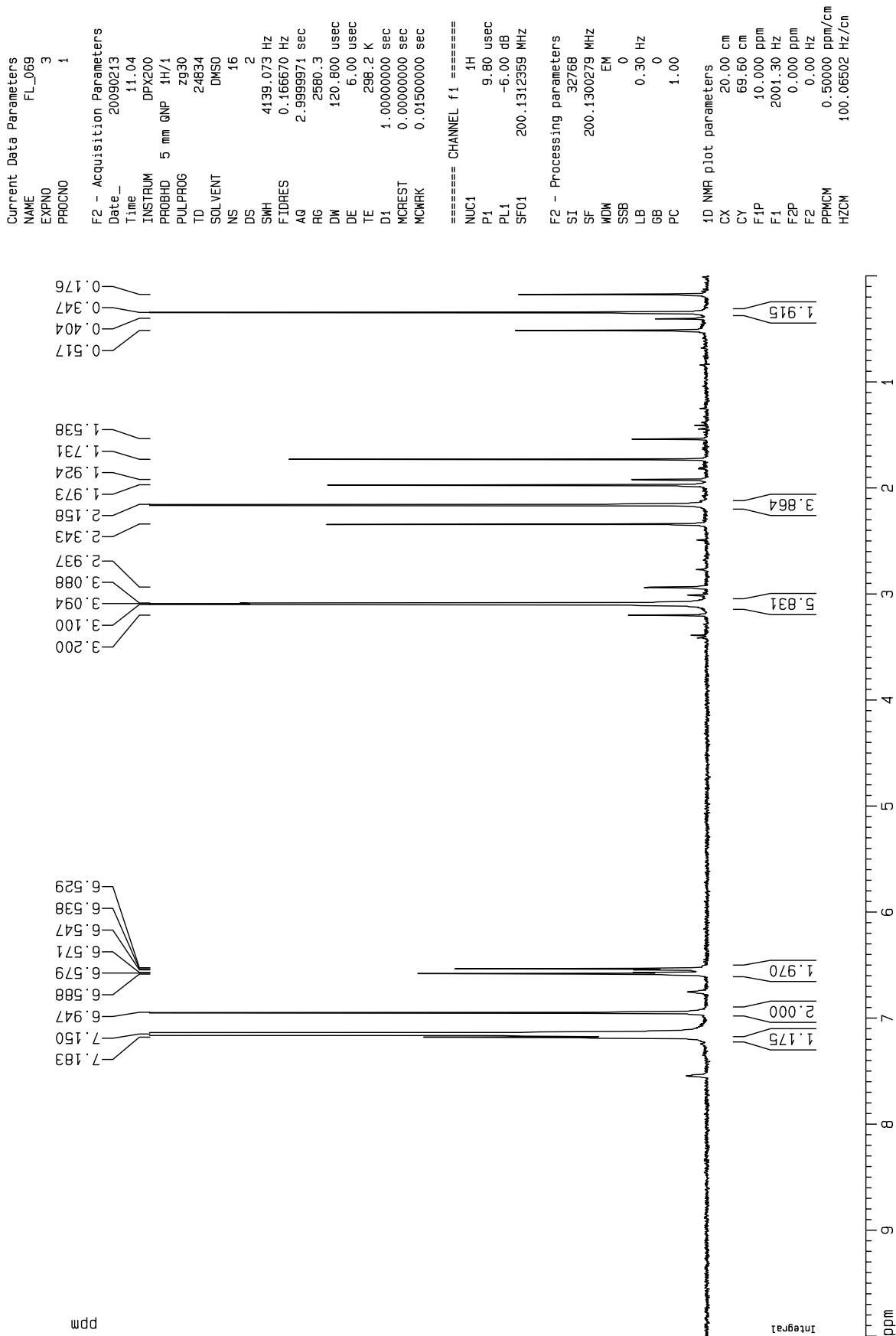
fen 4c



# fen 4d



fen 5a



fen 5b

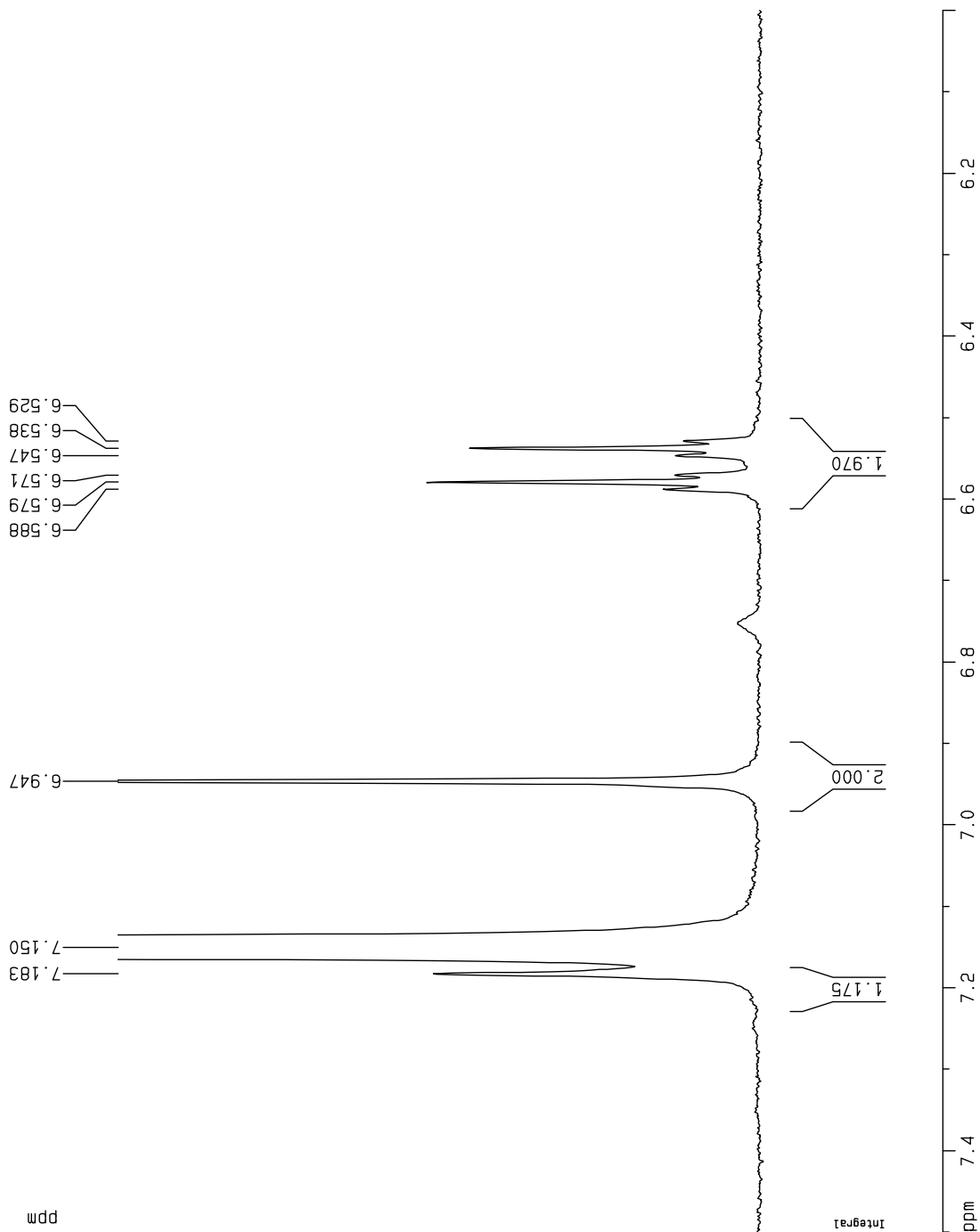
Current Data Parameters  
NAME FL\_069  
EXPNO 3  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090213  
Time 11.04  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT DMSO  
NS 16  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2580.3  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300279 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 69.60 cm  
FIP 7.500 ppm  
F1 4500.98 Hz  
F2 6.000 ppm  
F2 1200.78 Hz  
PPMCM 0.07500 ppm/cm  
HZCM 15.00975 Hz/cm



fen 6a

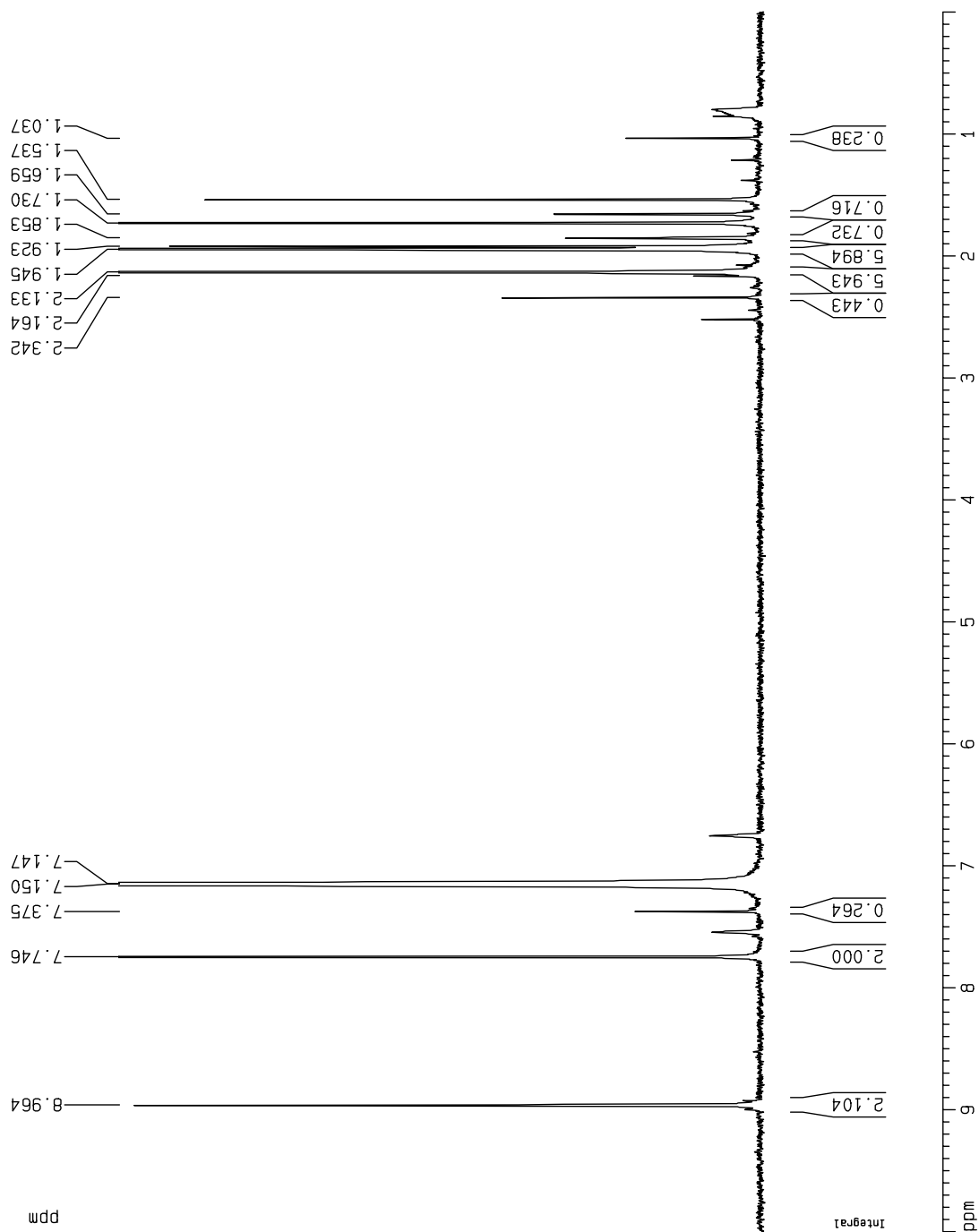
Current Data Parameters  
NAME FL\_059  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090125  
Time 14.51  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT CDCl3  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2896.3  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300279 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 147.47 cm  
F1P 10.000 ppm  
F1 2001.30 Hz  
F2P 0.000 ppm  
F2 0.00 Hz  
PPMCM 0.50000 ppm/cm  
HZCM 100.06502 Hz/cm



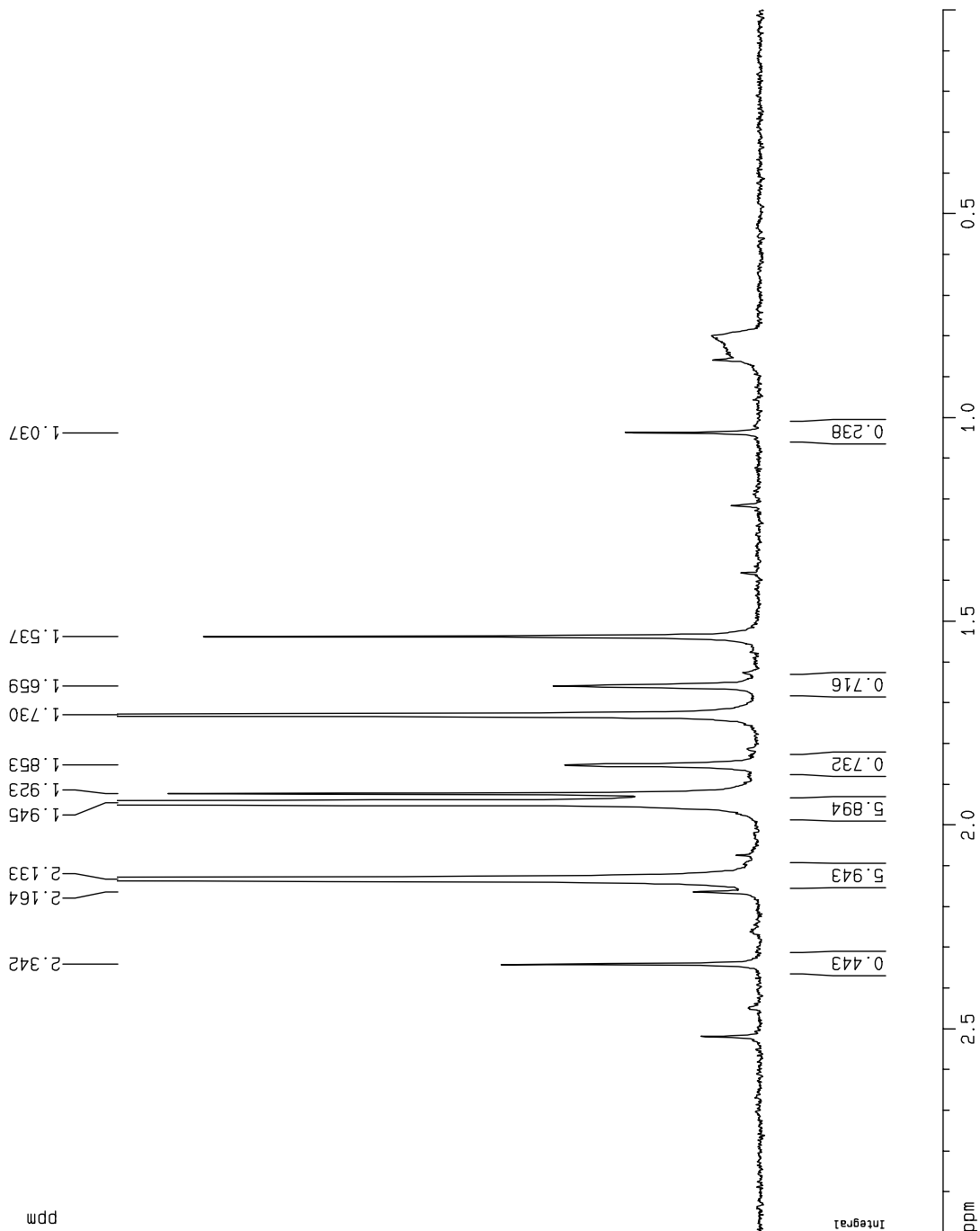
Current Data Parameters  
NAME FL\_059  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090125  
Time 14.51  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2896.3  
DW 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCHEST 0.00000000 sec  
MCMRK 0.01500000 sec

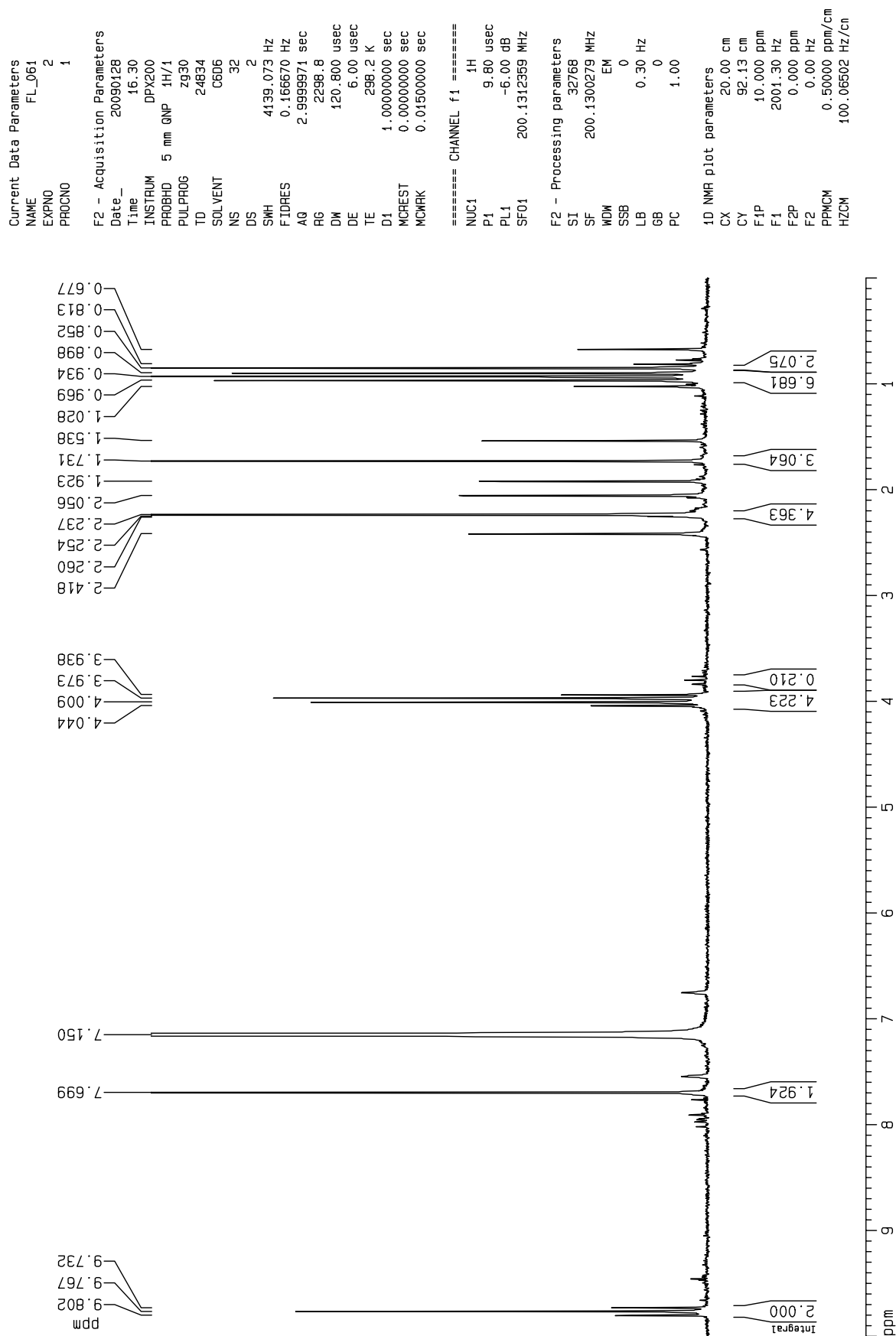
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300279 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 147.47 cm  
F1P 3.000 ppm  
F1 600.39 Hz  
F2P -0.000 ppm  
F2 -0.00 Hz  
PPMCM 0.15000 ppm/cm  
HZCM 30.01951 Hz/cm

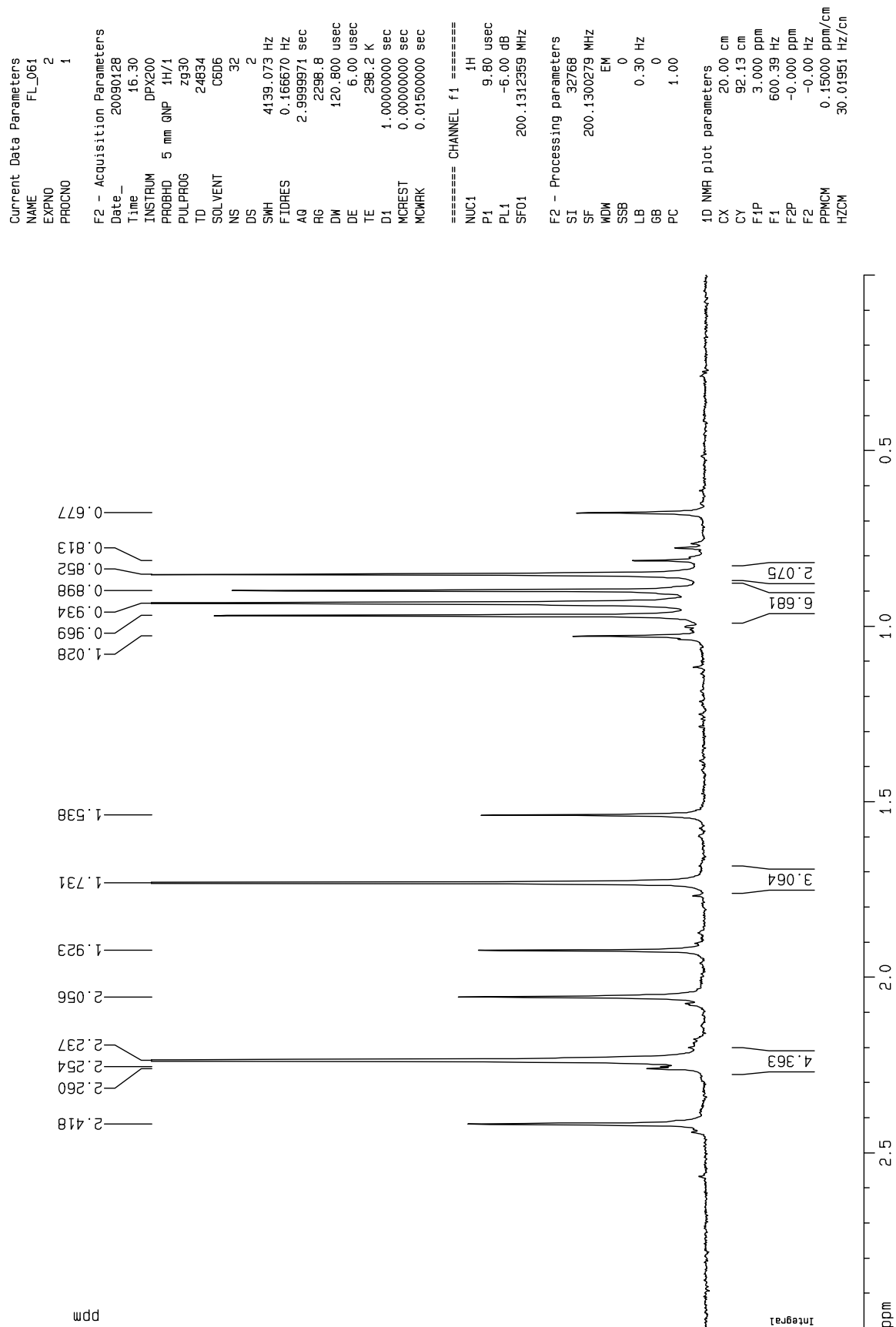


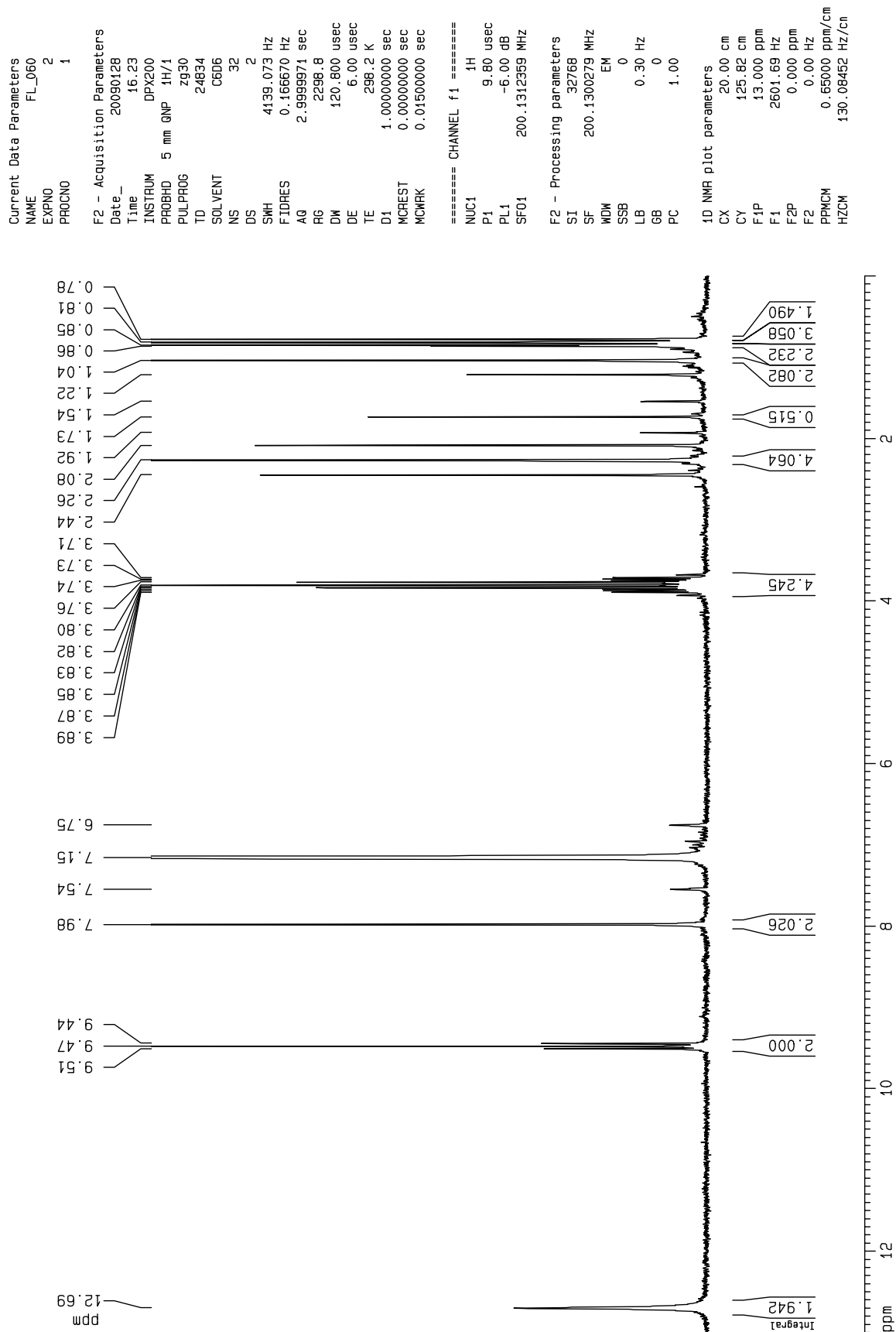
fen 7a





fen 7b





fen 8b

```

Current Data Parameters
NAME      FL_060
EXPNO     2
PROCNO    1

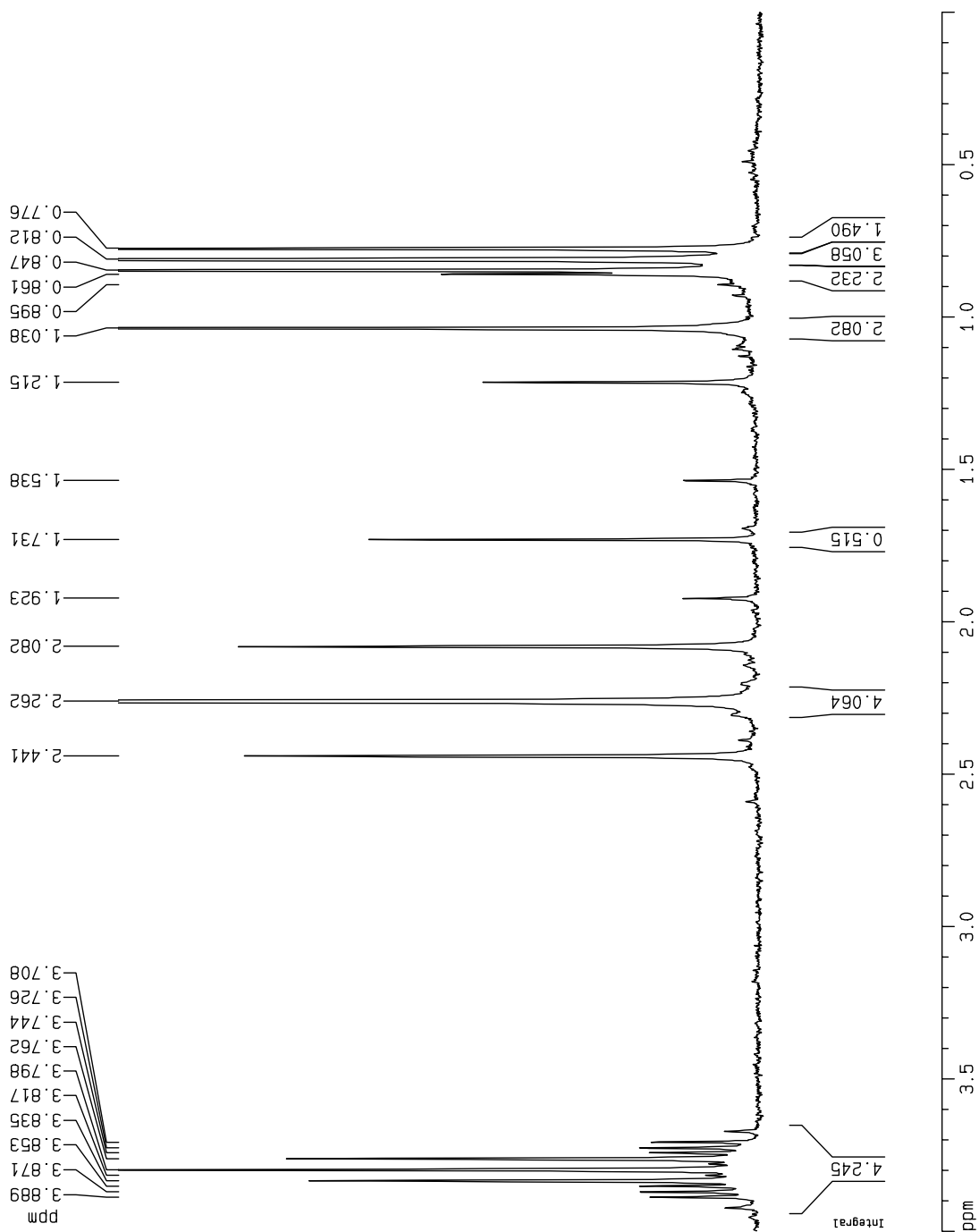
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20090128
Time      16.23
INSTRUM   DPX200
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         24834
SOLVENT    CDCl3
NS         32
DS         2
SWH        4139.073 Hz
FIDRES     0.166670 Hz
AQ         2.9999971 sec
RG         2298.8
DM         120.800 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
MCREST    0.00000000 sec
MCWK      0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PL1        -6.00 dB
SF01       200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         200.1300279 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
CY         125.82 cm
F1P        4.000 ppm
F1         800.52 Hz
F2P        0.000 ppm
F2         0.00 Hz
PPMCM      0.20000 ppm/cm
HZCM       40.02601 Hz/cm

```



fen 8c

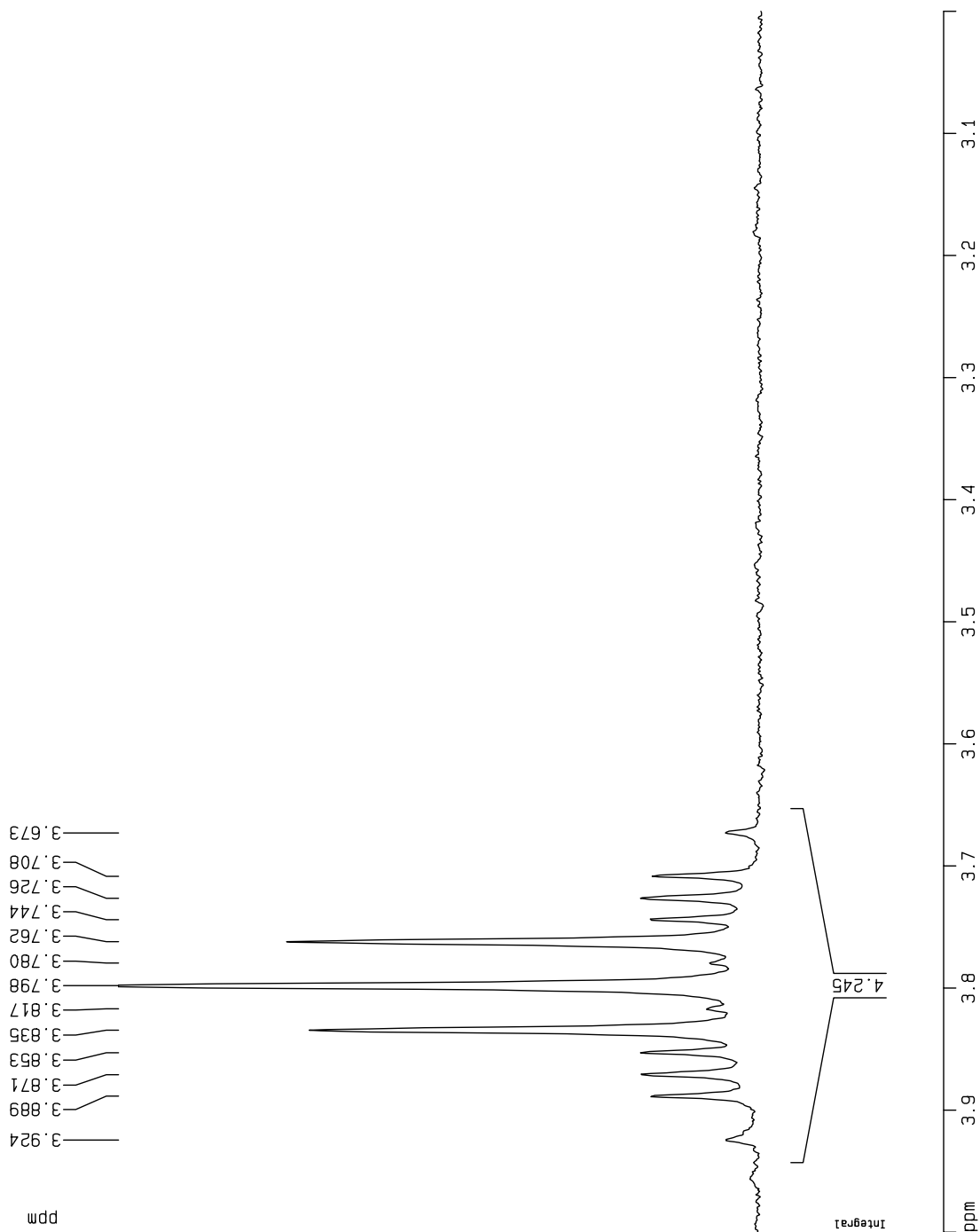
Current Data Parameters  
NAME FL\_060  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20090128  
Time 16.23  
INSTRUM DPX200  
PROBHD 5 mm QNP 1H/1  
PULPROG zg30  
TD 24834  
SOLVENT C6D6  
NS 32  
DS 2  
SWH 4139.073 Hz  
FIDRES 0.166670 Hz  
AQ 2.9999971 sec  
RG 2298.8  
DM 120.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
MCREST 0.00000000 sec  
MCWRR 0.01500000 sec

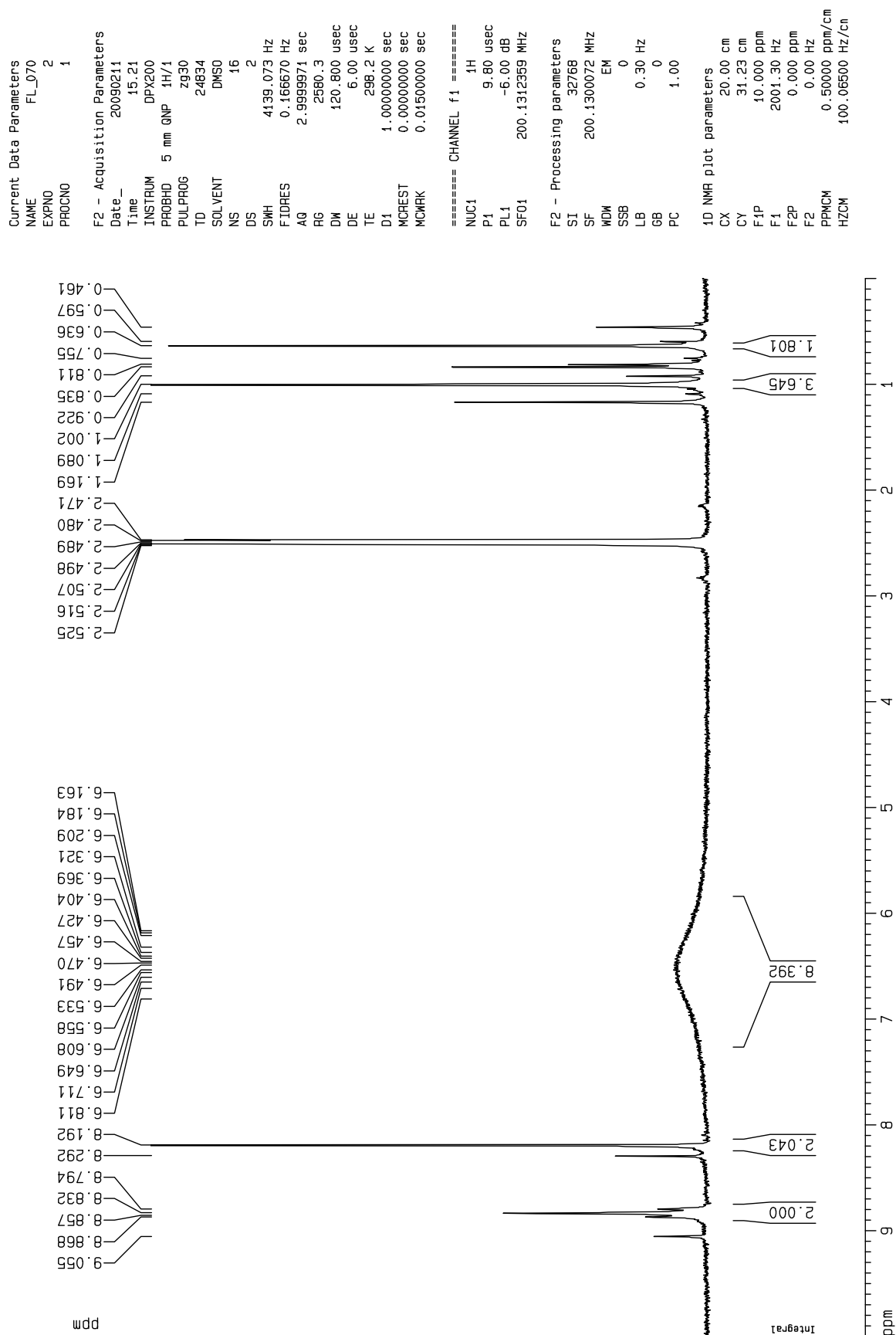
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 9.80 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 200.1300279 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

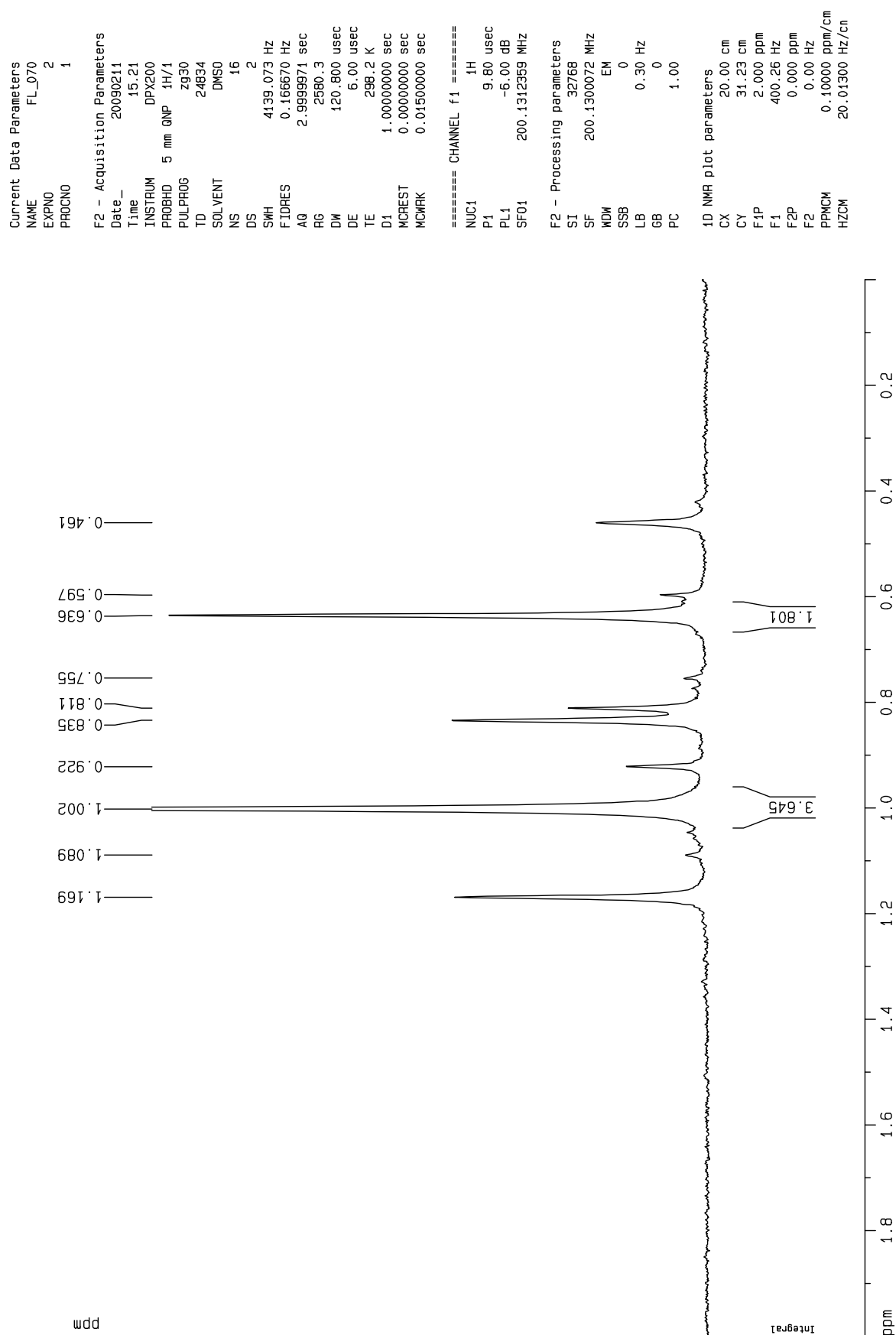
1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
CY 125.82 cm  
F1P 4.000 ppm  
F1 800.52 Hz  
F2P 3.000 ppm  
F2 600.39 Hz  
PPMCM 0.05000 ppm/cm  
HZCM 10.00650 Hz/cm



fen 9a



fen 9b



# Vedlegg til kapittel 3

## MOF

ID	Solvent		Cornerstone		Additional metal		Linker		Additional linker		Other Additions		Ratio	Temp.	Time
	in mL		in mg		in mg		in mg		in mg		in mg			in °C	in h
Q1	H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	59,5	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	25,8	4,4'-bipyridine	32,2	*	*	2:1:2	120	12
Q2	H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,9	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	25,1	4,4'-bipyridine	32,2	*	*	2:1:2	120	12
Q3	H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	57,6	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,6	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	25,5	4,4'-bipyridine	30,8	*	*	2:1:1:2	120	12
Q4	H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,5	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	42,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	26,0	4,4'-bipyridine	32,0	*	*	2:1:1:2	120	12
Q5	H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	59,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	43,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	25,9	*	*	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 drops	2:1:1	120	12
Q6	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,6	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,9	4,4'-bipyridine	32,8	*	*	2:1:2	100	12
Q7	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	59,2	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,3	4,4'-bipyridine	32,2	*	*	2:1:2	100	12
Q8	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	59,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	42,7	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	25,0	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q9	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,2	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q10	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	118,5	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,5	*	*	*	*	4:1	100	12
Q11	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	117,5	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	23,7	*	*	*	*	4:1	100	12
Q12	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,1	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,6	4,4'-bipyridine	31,3	*	*	2:1:2	100	12
Q13	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,3	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,7	4,4'-bipyridine	30,9	*	*	2:1:2	100	12
Q14	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,0	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	25,0	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q15	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	87,8	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	23,8	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q16	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,0	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,3	*	*	*	*	2:1	100	12
Q17	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,0	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	23,7	*	*	*	*	2:1	100	12
Q18	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	234,9	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,8	4,4'-bipyridine	31,2	*	*	8:1:2	100	12
Q19	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	234,7	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,6	4,4'-bipyridine	31,2	*	*	8:1:2	100	12
Q20	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	232,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,5	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,0	*	*	*	*	8:1:1	100	12
Q21	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	233,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	42,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	25,0	*	*	*	*	8:1:1	100	12
Q22	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	231,5	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	25,0	*	*	*	*	8:1	100	12
Q23	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	232,6	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,8	*	*	*	*	8:1	100	12
Q24	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	87,5	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,3	4,4'-bipyridine	31,3	*	*	2:1:2	120	12
Q25	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	85,7	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,2	4,4'-bipyridine	31,3	*	*	2:1:2	120	12
Q26	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,8	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	2:1:1	120	12
Q27	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,7	*	*	*	*	2:1:1	120	12
Q28	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	172,8	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,7	*	*	*	*	4:1	120	12



ID	Solvent		Cornerstone		Additional metal		Linker		Additional linker		Other Additions		Ratio	Temp.	Time
	in mL		in mg		in mg		in mg		in mg		in mg			in °C	in h
Q29	DMF	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	172,2	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,4	*	*	*	*	4:1	120	12
Q30	DMF	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	116,0	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	4:1	120	12
Q31	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,4	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,5	4,4'-bipyridine	31,3	*	*	2:1:2	100	12
Q32	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,2	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,8	4,4'-bipyridine	31,3	*	*	2:1:2	100	12
Q33	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,7	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q34	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	86,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,9	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q35	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	174,3	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,3	*	*	*	*	4:1	100	12
Q36	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	173,8	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,9	*	*	*	*	4:1	100	12
Q37	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,4	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,0	4,4'-bipyridine	31,7	*	*	2:1:2	100	12
Q38	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	59,1	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,3	4,4'-bipyridine	31,6	*	*	2:1:2	100	12
Q39	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,1	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	25,1	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q40	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	25,0	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q41	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	116,6	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,5	*	*	*	*	4:1	100	12
Q42	DMF/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	116,9	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	4:1	100	12
Q43	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,0	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,5	4,4'-bipyridine	31,5	*	*	2:1:2	100	12
Q44	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	57,9	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,4	4,4'-bipyridine	31,7	*	*	2:1:2	100	12
Q45	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	57,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q46	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	57,6	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,7	*	*	*	*	2:1:1	100	12
Q47	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	117,0	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,4	*	*	*	*	4:1	100	12
Q48	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	116,3	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,5	*	*	*	*	4:1	100	12
Q49	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,4	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,9	4,4'-bipyridine	31,5	*	*	2:1:2	80	48
Q50	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,6	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,9	4,4'-bipyridine	31,8	*	*	2:1:2	80	48
Q51	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,2	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	2:1:1	80	48
Q52	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,6	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	40,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	*	*	2:1:1	80	48
Q53	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	115,9	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,4	*	*	*	*	4:1	80	48
Q54	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	115,8	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,4	*	*	*	*	4:1	80	48
Q55	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	58,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,3	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	24,3	*	*	HNO <sub>3</sub>	2 drops	2:1:1	100	12
Q56	MeOH	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	57,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	41,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,7	*	*	HNO <sub>3</sub>	2 drops	2:1:1	100	12

ID	Solvent in mL	Cornerstone in mg	Additional metal in mg	Linker in mg	Additional linker in mg	Other Additions in mg	Ratio	Temp. in °C	Time in h
Q57	MeOH/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 58,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 41,1	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid 24,4	*	2:1:1	100	12
Q58	MeOH/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 58,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 41,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	*	2:1:1	100	12
Q59	Tol/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 57,5	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 41,4	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid 24,6	*	2:1:1	100	12
Q60	Tol/H <sub>2</sub> O	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 58,8	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 40,5	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	*	2:1:1	100	12
Q61	H <sub>2</sub> O	10	* *	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 53,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	HNO <sub>3</sub> 2 drops	1:1,1	120	12
Q62	H <sub>2</sub> O	10	* *	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 45,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HNO <sub>3</sub> 5+2 drops	1:1,1	120	12
Q63	H <sub>2</sub> O	10	* *	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 52,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,4	HNO <sub>3</sub> 2 drops	1:1,1	120	12
Q64	H <sub>2</sub> O	10	* *	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 45,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HNO <sub>3</sub> 5+2 drops	1:1,1	120	12
Q65	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,3	HNO <sub>3</sub> 2 drops	4:1:1	100	12
Q65	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,3	HNO <sub>3</sub> 2 drops	4:1:1	100	12
Q66	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,4	*	4:1:1	100	12
Q66	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,4	*	4:1:1	100	12
Q67	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 155,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,2	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid 24,8	HNO <sub>3</sub> 2 drops	4:1:1	100	12
Q68	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 152,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,1	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid 25,3	*	4:1:1	100	12
Q69	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 155,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 47,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 23,8	HNO <sub>3</sub> 2 drops	4:1:1	120	12
Q70	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 110,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 34,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 18,2	*	4:1:1	120	12
Q71	DMF	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,8	Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O 57,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,7	*	4:1:1	100	12
Q72	DMF	10	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O 188,5	Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O 57,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 26,1	*	4:1:1	100	12
Q73	DMF	20	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 155,1	Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O 56,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 25,1	*	4:1:1	80	12
Q74	DMF	20	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O 182,3	Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O 56,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 25,2	*	4:1:1	80	12
Q75	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 152,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	*	4:1:1	120	12
Q76	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,5	*	4:1:1	120	12
Q77	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,8	*	4:1:1	120	12
Q78	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,3	*	4:1:1	120	12
Q79	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 152,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	*	4:1:1	120	12
Q80	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,9	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	*	4:1:1	120	12
Q81	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 152,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 47,9	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,7	*	4:1:1	120	12
Q82	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,5	*	4:1:1	120	12

ID	Solvent		Cornerstone		Additional metal		Linker		Additional linker		Other Additions		Ratio	Temp.	Time
	in mL		in mg		in mg		in mg		in mg		in mg			in °C	in h
Q83	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	154,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,8	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q84	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	154,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,3	*	*	TriEtAmine	1 drop	4:1:1	120	12
Q85	H <sub>2</sub> O	4	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	61,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	19,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	9,8	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q86	H <sub>2</sub> O	4	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	61,5	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	19,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	10,0	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q87	H <sub>2</sub> O	4	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	61,6	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	19,7	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	9,9	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q88	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	154,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,8	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q89	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	153,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	49,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	KOH	to pH 4	4:1:1	120	12
Q90	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	154,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	49,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	HNO <sub>3</sub>	to pH 2	4:1:1	120	12
Q91	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	153,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,4	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q92	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	154,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,2	*	*	KOH	to pH 4	4:1:1	120	12
Q93	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	153,4	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	49,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,7	*	*	KOH	to pH 5	4:1:1	120	12
Q94	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	154,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	49,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,6	*	*	KOH	to pH 5,6	4:1:1	120	12
Q95	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	153,4	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	27,1	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q96	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	152,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	47,5	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	27,3	*	*	*	*	4:1:1	120	12
Q97	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	153,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,7	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,3	*	*	TriEtAmine	2 drop	4:1:1	120	12
Q98	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	153,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	48,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	24,5	*	*	TriEtAmine	3 drop	4:1:1	120	12
Q99	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	44,0	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	47,3	*	*	*	*	1:1	120	12
Q100	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	42,6	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	46,8	*	*	*	*	1:1	120	12
Q101	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	42,3	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	53,5	*	*	*	*	1:1	120	12
Q101	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	42,3	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	53,5	*	*	*	*	1:1	120	12
Q102	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	48,2	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	55,2	*	*	*	*	1:1	120	12
Q102	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	48,2	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	55,2	*	*	*	*	1:1	120	12
Q103	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	48,1	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	48,8	*	*	*	*	1:1	80+100	12+12
Q104	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	46,5	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	48,7	*	*	*	*	1:1	80+100	12+12
Q105	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	46,9	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	54,5	*	*	*	*	1:1	80+100	12+12
Q106	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	51,8	*	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dimethyl ester	55,5	*	*	*	*	1:1	80+100	12+12
Q107	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	48,0	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	49,3	*	*	*	*	1:1	80+100	12+12
Q108	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub>	47,8	*	*	2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid	49,0	*	*	*	*	1:1	80+100	12+12

ID	Solvent in mL	Cornerstone in mg	Additional metal in mg	Linker in mg	Additional linker in mg	Other Additions in mg	Ratio	Temp. in °C	Time in h
Q109	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 42,0	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 97,5	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 50,1	*	1:1:1	100	72
Q110	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 51,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 99,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,2	*	1:1:1	100	72
Q111	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 40,3	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 72,3	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,4	*	1:1:1	100	72
Q112	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 43,2	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 71,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,0	*	1:1:1	100	72
Q113	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,7	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 97,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,7	*	1:1:1	100	72
Q114	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 45,3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 99,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,3	*	1:1:1	100	72
Q115	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,0	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,8	*	1:1	100	48
Q116	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 51,2	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1drop	1:1	100	48
Q117	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 49,0	*	Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid 47,9	*	1:1	100	48
Q118	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 44,5	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 73,4	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,2	*	1:1:1	100	72
Q119	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 51,2	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 73,7	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,3	*	1:1:1	100	72
Q120	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 49,6	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 74,2	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,9	*	1:1:1	100	72
Q121	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,1	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 74,8	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,6	*	1:1:1	100	72
Q122	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,0	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 74,6	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,3	*	1:1:1	100	72
Q123	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,3	Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I 75,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,8	*	1:1:1	100	72
Q124	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,2	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,0	*	1:1	160	24
Q125	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,8	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,3	*	1:1	160	48
Q126	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,7	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,1	*	1:1	160	72
Q127	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,8	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 50,1	*	1:1	100	48
Q128	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,5	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,2	*	1:1	100	48
Q129	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,0	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,3	*	1:1	100	48
Q130	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,5	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,8	*	1:1	100	48
Q131	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O 153,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 50,0	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 25,4	*	4:1:1	120	48
Q132	H <sub>2</sub> O	10	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O 155,6	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 49,5	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 25,2	*	4:1:1	120	48
Q133	H <sub>2</sub> O	10	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O 181,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 49,1	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,9	*	4:1:1	120	48
Q134	H <sub>2</sub> O	10	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O 185,9	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 48,7	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,9	*	4:1:1	120	48
Q135	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,4	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,7	*	1:1	100	72
Q136	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,1	*	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 50,1	*	1:1	100	72

ID	Solvent in mL	Cornerstone in mg	Additional metal in mg	Linker in mg	Additional linker in mg	Other Additions in mg	Ratio	Temp. in °C	Time in h
Q137	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 46,0 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,4 *	*	*	1:1	100	96
Q138	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 49,8 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 51,2 *	*	*	1:1	100	96
Q139	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 50,9 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 52,0 *	*	*	1:1	100	24
Q140	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,8 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 49,5 *	*	*	1:1	100	36
Q141	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 44,8 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 47,3 *	*	*	1:1	100	48
Q142	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 51,0 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 50,4 *	*	*	1:1	100	48
Q143	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 49,0 K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 101,1	isonicotinic acid 51,8 *	*	*	1:2:1	100	24
Q144	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 48,4 K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 100,5	isonicotinic acid 51,8 *	*	*	1:2:1	100	48
Q145	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 46,7 K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 83,7	isonicotinic acid 49,5 *	*	*	1:2:1	100	24
Q146	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 47,0 K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 84,3	isonicotinic acid 49,6 *	*	*	1:2:1	100	48
Q147	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 46,6 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,5 *	*	*	1:1	100	48
Q148	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 45,9 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 48,0 *	*	*	1:1	100	48
Q149	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 42,6 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,6	BDCA 24,2 *	*	2:1:1	100	48
Q150	DMF	10	ZrCl <sub>4</sub> 46,2 *	2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid 24,9	BDCA 26,3 *	*	2:1:1	100	48

